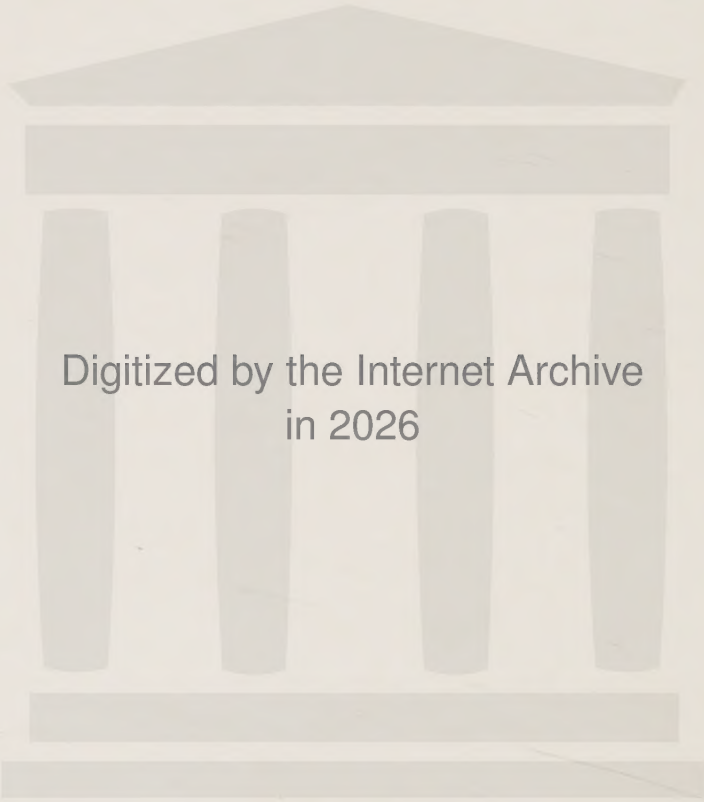


UNTERSUCHUNGEN ZUR INTERKRISTALLINEN — UND SPAN-
NUNGSRISSKORROSION EINER REINEN AlMg 7%-LEGIERUNG,
ZUR INTERKRISTALLINEN KORROSION VON REINEM ALUMINI-
UM UND EINER REINEN AlZnMg 2%-LEGIERUNG

von
Wolfgang Hornig

Erlangen, 1980



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546215_0043

UNTERSUCHUNGEN ZUR INTERKRISTALLINEN— UND SPAN-
NUNGSRISSKORROSION EINER REINEN AlMg 7%-LEGIERUNG,
ZUR INTERKRISTALLINEN KORROSION VON REINEM ALUMINI-
UM UND EINER REINEN AlZnMg 2%-LEGIERUNG

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur

vorgelegt von
Wolfgang Hornig

Erlangen, 1980



Als Dissertation genehmigt vom
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung:	8.4.1980
Tag der Promotion:	20.6.1980
Dekan:	Prof.Dr.H.Niemann
Berichterstatter:	Prof.Dr.H.Kaesche Prof.Dr.M.von Heimendahl

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Werkstoffwissenschaften (Lehrstuhl Korrosion und Oberflächentechnik) der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

Ganz besonders möchte ich Herrn Prof. Dr. H.Kaesche für seine wissenschaftliche Betreuung und für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit danken.

Herrn Prof. Dr. M.v.Heimendahl und den Mitarbeitern des Lehrstuhles für allgemeine Werkstoffeigenschaften danke ich für die Unterstützung bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen.

Ebenso möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhles Korrosion und Oberflächentechnik bedanken, die mir bei der Durchführung dieser Arbeit geholfen haben.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	Seite
1.1. Allgemeines und Ziel der Arbeit	1
1.2. Ergebnisse bisheriger Untersuchungen	2
1.2.1. Metallkundliche Eigenschaften von AlMg- und AlZnMg- Legierungen	2
1.2.2. Korrosionsverhalten von reinem Al, AlMg- und AlZnMg-Legierungen	6
1.2.3. Spannungsrißkorrosionsverhalten von AlMg- und AlZnMg- Legierungen	7
2. Experimentelles und Versuchsdurchführung	9
2.1. Versuchswerkstoff	9
2.2. Metallkundliche Untersuchungen	11
2.3. Korrosionsuntersuchungen	11
2.3.1. Korrosionsuntersuchungen an unbelasteten Proben	11
2.3.2. Korrosionsuntersuchungen an belasteten Proben	13
3. Versuchsergebnisse und Diskussion	14
3.1. Elektrochemische Untersuchungen gealterter Proben aus einer reinen AlMg7%- Legierung im unbelasteten Zustand	14
3.1.1. Potentiokinetische Untersuchungen in 0,1 N NaCl	14
3.1.2. Potentiostatische Untersuchungen in 0,1 N NaCl	15
3.2. Elektrochemische Untersuchungen gealterter Proben aus einer reinen AlMg7%- Legierung im belasteten Zustand	20

3.3. Elektrochemische Untersuchungen gealterter Proben aus einer reinen AlZnMg2%-Legierung im unbelasteten Zustand	23
3.3.1. Potentiokinetische Untersuchungen in 0,1 N NaCl	23
3.3.2. Potentiostatische Untersuchungen in 0,1 N NaCl	25
3.4. Elektrochemische Untersuchungen an hochreinem Al in ZnCl ₂ -Lösungen	28
3.5. Elektrochemische Untersuchungen gealterter Proben aus einer reinen AlZnMg2%-Legierung im belasteten Zustand	30
4. Zusammenfassung	33
5. Literaturverzeichnis	35
6. Bildmaterial	40
7. Abkürzungen	72

1. Einleitung

1.1. Allgemeines und Ziel der Arbeit

Aluminium und seine Legierungen weisen ein geringes spezifisches Gewicht, hohe Festigkeit und gute Korrosionseigenschaften auf. Speziell die stufenausgelagerten AlZnMg-Legierungen können hohe Festigkeitswerte erreichen und sind darüber hinaus gut schweißbar. Ihre Verwendbarkeit wird aber durch das Auftreten von interkristalliner Korrosion und Spannungsrißkorrosion gerade im vollausgehärteten Zustand eingeschränkt. Zahlreiche Untersuchungen haben sich daher mit der Abhängigkeit der SpRK vom Werkstoffzustand und dem angreifenden Medium beschäftigt. Die verschiedenen Einflußgrößen der SpRK sind daher wohl bekannt und ihre Wirkung auf das Spannungsrißkorrosionsverhalten hinreichend untersucht. Es gibt jedoch wenige oder gar keine Untersuchungen darüber, inwieweit für bestimmte mikrostrukturelle Zustände des gealterten Werkstoffes die interkristalline Korrosion des unbelasteten Zustandes eine Rolle bei der SpRK spielen kann und ob gegebenenfalls Rückschlüsse auf die Ausbreitung von SpRK-Rissen gezogen werden können.

Es wurde deshalb in der vorliegenden Arbeit versucht, ausgehend von der binären Legierung AlMg7%, systematisch IK-empfindliche mikrostrukturelle Zustände des Werkstoffes zu finden und elektrochemisch zu untersuchen.

1.2. Ergebnisse bisheriger Untersuchungen

1.2.1. Metallkundliche Eigenschaften von AlMg- und AlZnMg-Legierungen

Die Festigkeit ausgehärteter AlZnMg- und AlMg-Legierungen beruht zum einen auf Mischkristallhärtung und zum anderen auf Teilchenhärtung. (1,2)

Für das binäre Legierungssystem AlMg sind folgende Ausscheidungen einer zweiten Phase aus einem bei Raumtemperatur übersättigten Mischkristall möglich:

GP-Zonen:

GP-Zonen bilden sich nach dem Abschrecken innerhalb von Sekunden an Korngrenzen und Versetzungen. Eine Härtung erfolgt dadurch wenig oder gar nicht. Bei RT erreichen sie einen Durchmesser von etwa 10^{-8} m. Oberhalb 67°C bilden sich keine G.P.-Zonen mehr (1)

β' -Phase:

Oberhalb von 67°C bildet sich die metastabile Phase β' zuerst an den Korngrenzen und damit wird gleichzeitig ein an Legierungsatomen verarmter Saum beiderseits der Korngrenzen gebildet. β' hat eine hexagonale Kristallstruktur und ist kohärent. (1)

β -Phase:

Die β -Phase bildet sich aus der β' -Phase bis zu einer Temperatur von 280°C , darüber direkt aus der Matrix. Es wird eine Ausscheidungsfolge wie folgt angenommen:

Übersättigter Mischkristall $\rightarrow \beta'$ -Phase $\rightarrow \beta$ -Phase (1,3,4)

Bei den gealterten AlMg-Legierungen wird eine an Legierungsatomen verarmte Zone beiderseits der Korngrenze angenommen (5,6). Diese entstehen als Folge der durch Diffusion zur Korngrenze wandernden Mg-Atome. Die Ausscheidungshärtbarkeit von AlMg-Legierungen ist gering im Vergleich zu den AlZnMg-Legierungen (2,7).

Folgende Ausscheidungen einer zweiten Phase aus dem bei Raumtemperatur übersättigten Mischkristall für das ternäre Legierungssystem AlZnMg sind möglich:

G.P.-Zonen:

Die G.P.-Zonen sind kugelförmige Entmischungszonen bis zu einer Größe von 50×10^{-9} . Sie enthalten Zn, Mg und Leerstellen (8,9,10,11). Es sollen zwei Typen von G.P.-Zonen gebildet werden (12).

η' -Phase:

Die η' -Phase mit der Zusammensetzung MgZn_2 ist teil-kohärent, tritt plattenförmig auf den (111)-Ebenen der Matrix auf und hat eine hexagonale Struktur (9,10,13) mit den Gitterparametern $a = 4,96 \times 10^{-10} \text{ m}$ und $c = 8,68 \times 10^{-10} \text{ m}$ und der Orientierung $(111)_{\text{Al}} // (0001)$, (10) oder monokline Struktur mit den Gitterparametern $a=b = 4,97 \times 10^{-10} \text{ m}$, $c = 5,54 \times 10^{-10} \text{ m}$, $\gamma = 120^\circ$ und der Orientierung $(001) // (\overline{111})_{\text{Al}}$; (100) , $// (110)_{\text{Al}}$ (13)

η -Phase:

Die η -Phase der Zusammensetzung MgZn_2 ist inkohärent und nadel- oder plattenförmig. Sie ist hexagonal mit den Gitterparametern $a = 5,18 \times 10^{-10} \text{ m} - 5,23 \times 10^{-10} \text{ m}$ und $c = 8,48 \times 10^{-10} \text{ m} - 8,62 \times 10^{-10} \text{ m}$ (8,14,15,16,17). Dabei sind viele Orientierungsmöglichkeiten zur Matrix möglich (8,9,13,14,15,16,17).

X-Phase:

Die X-Phase ist hexagonal mit den Gitterparametern $a = 2,67 \times 10^{-10} \text{ m}$ und $c = 4,90 \times 10^{-10} \text{ m}$. Sie tritt bei schnellem Abschrecken auf (17,18).

T-Phase:

Die T-Phase hat die Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{Zn}_2\text{Mg}_3$ (9), ist kubisch raumzentriert (9) mit dem Gitterparameter $a = 14,15 \times 10^{-10} - 14,16 \times 10^{-10} \text{ m}$ und der Orientierung $(112)_\alpha // (100)_T$; $[\bar{1}\bar{1}0]_\alpha // [001]_T$ (9). Sie bildet sich bei höheren Temperaturen.

Die Gleichgewichtsausscheidungen werden bei Auslagerungstemperaturen unterhalb der Solvustemperatur für dieselben teilweise über die metastabilen Zwischenzustände erreicht. Es werden dabei drei mögliche Ausscheidungsfolgen aufgrund zahlreicher metallographischer und mikrostruktureller Befunde diskutiert (10,12,14,15,16,17,19,20) nämlich

α -Reaktion:

Übersättigter Mischkristall $\longrightarrow \zeta$

β -Reaktion:

Übersättigter Mischkristall $\longrightarrow$ 'Nuclei' $\longrightarrow \zeta'$ $\longrightarrow \zeta$

γ -Reaktion:

Übersättigter Mischkristall $\longrightarrow$ G.P.-Zonen $\longrightarrow \zeta'$ $\longrightarrow \zeta$

Bei warmausgelagerten AlZnMg-Legierungen tritt beiderseits der Korngrenzen ein ausscheidungsfreier Saum auf (AFS). Die Entstehung eines AFS wird einem charakteristischen Leerstellenprofil in Korngrenzennähe zugeschrieben (8,21, 22,23). Innerhalb eines AFS können sich verschiedene Konzentrationsprofile der Legierungselemente ausbilden, je nach Auslagerungstemperatur und Auslagerungsdauer (18,24,25). Die Festigkeit von AlZnMg-Legierungen wird durch die Matrixausscheidungen bestimmt, Bruchdehnung und Bruchverhalten werden zusätzlich von den Korngrenzenausscheidungen und der Breite des AFS bestimmt (26,27,28,29).

1.2.2. Korrosionsverhalten von reinem Al, AlMg- und AlZnMg-Legierungen

Wie Aluminium sind auch AlMg- und AlZnMg-Legierungen in neutralen Chloridlösungen wegen einer schlecht elektronenleitenden Passivoxidschicht spontan passiv (30).

In zahlreichen Arbeiten wird für Al, AlMg- und AlZnMg-Legierungen in chloridhaltigen Lösungen von einem Durchbruchpotential berichtet, oberhalb dem Lochfraß auf den Kornflächen auftritt (30,31,32,33,34,35,36,37,38).

Dieses Durchbruchpotential ist abhängig von der vorgegebenen Chloridkonzentration und von dem Gehalt an Zulegiertem (32,34,39,40). In einigen Arbeiten wird zudem von einem, dem Durchbruchpotential für den Lochfraß auf Kornflächen vorgelagerten Durchbruchpotential für die IK bei gealterten AlMg- und AlZnMg-Legierungen berichtet (32,40). In (34) wird berichtet, daß IK zusammen mit Lochfraß auf den Kornflächen oberhalb eines gemeinsamen Durchbruchpotentials, das positiver als das außenstromlose Ruhepotential liegt, für ausgelagerte AlZnMg₃- und AlZnMg₂-Legierungen auftreten kann.

Unmittelbar oberhalb des Kornflächendurchbruchpotentials kann bei AlZnMg-Legierungen im stufenausgelagerten vollausgehärteten Zustand der Korrosionsangriff kristallographisch bevorzugt entlang (111)-Ebenen verlaufen (32,34). Das Korrosionsverhalten der in gealterten AlMg-Legierungen auftretenden Gleichgewichtsphase β (Al₈Mg₅) und das Korrosionsverhalten der Gleichgewichtsphase η , die in

ausgehärteten AlZnMg-Legierungen auftritt, ist anhand des außenstromlosen Ruhepotentials bestimmt worden. Die β -Phase und die η -Phase (41,5) zeigen ein elektrochemisch deutlich unedleres Verhalten als der homogene Mischkristall des Grundmetalls. Von Korngrenzenangriff an reinem Al wird in (42) berichtet.

1.2.3. Spannungsrißkorrosionsverhalten von AlMg- und AlZnMg-Legierungen

Untersuchungen über die Art und Größe des Einflusses der Parameter, die die Empfindlichkeit von Al-Legierungen gegenüber der SpRK in chloridhaltigen Elektrolyten bestimmen, sind sehr zahlreich. So ist der Einfluß der Zugspannung (43,44,45,46,47,33), des angreifenden Medium (32,41,44,45), der Probengeometrie (33), einer Vorkorrosion (43,45), des Elektrodenpotentials (33,34) und des Werkstoffzustandes (34,46,47) auf die Standzeit dieser Legierungen untersucht worden. Da sich die Standzeit ungekerbter Zugflachproben aus AlMg- und AlZnMg-Legierungen aus einer Inkubationszeit für den SpK-Riß und der eigentlichen Rißausbreitung zusammensetzt, erhält man unter Umgehung der Inkubationszeit durch gekerbte und schwingungsrißkorrodierte Zugflachproben, an denen unter Konstanthaltung aller anderen Meßgrößen der Einfluß jeweils nur einer untersucht wird, die am besten reproduzierbaren Ergebnisse.

Mittels dieser Meßmethodik wurde gefunden, daß die Rißausbreitungsgeschwindigkeit eines interkristallinen SpK-Risses zunimmt mit höherer Chlorionenkonzentration (32) und abnehmendem pH-Wert der Versuchslösung (48). Mit zunehmender Breite des AFS nimmt die Rißausbreitungsgeschwindigkeit stark ab (34). Das Rißwachstum erfährt deutliche Haltepunkte an Korngrenzentripelpunkten, der SpK-Riß breitet sich also diskontinuierlich aus (49). Diese Ergebnisse verstehen sich alle bei einem potentiostatisch aufgeprägtem Versuchspotential von $-850 \text{ mV}_{\text{NHE}}$. Eine Änderung des Versuchspotentials in die anodische Richtung führt zu einer Verringerung der Rißausbreitungsgeschwindigkeit (50). Wird potentiostatisch unmittelbar oberhalb eines Durchbruchpotentials polarisiert, wo IK übersättigter AFS und Kornflächenkorrosion ausgelöst wird, ist eine deutliche Zunahme der Rißausbreitungsgeschwindigkeit beobachtet worden (34). Die SpK-Risse breiten sich entlang der Grenzfläche Korngrenze/AFS aus (51). Die SpRK-Empfindlichkeit einer AlMg7-Legierung nimmt mit zunehmender Auslagerungsdauer zu (52). Mit dem Auftreten einer kontinuierlichen Belegung aus β -Phase erreicht die

SpRK-Empfindlichkeit ein Maximum (53). Mit zunehmender Chlor-Ionen-Konzentration sinkt die Standzeit, ebenso mit zunehmendem O_2 -Gehalt der Prüflösung (54,55). Die Empfindlichkeit gegenüber SpRK nimmt bei kathodischer Polarisation ab (54). Als kritisches, SpRK-auslösendes Potential wird das Durchbruchpotential für die IK gefunden (56). Die Inkubationszeit für interkristalline SpK-Risse wird mit zunehmender Ausgangslast verkürzt und bei geringer Belastung wird die Standzeit im wesentlichen durch die Inkubationszeit bestimmt (57).

2. Experimentelles und Versuchsführung

2.1. Versuchswerkstoff

Als Versuchswerkstoff dienten hochreines Al, eine reine AlMg7- und eine reine AlMg36-, sowie eine reine AlZnMg2- und eine MgZn64-Legierung folgender Zusammensetzung (alle Angaben in Gew.%) :

	Zn	Mg	Cu	Mn	Fe	Ti	Si
AlMg7	(")	7,36	-	-	-	-	-
AlMg36	-	36,4	-	-	-	-	-
AlZnMg2	4,60	2,00	-	-	0,005	-	0,006
MgZn64	64,20	Rest	-	-	-	-	-

(") - = < 0,005 Gew.% Verunreinigungen

Die verwendete Al-Folie hatte weniger als 10 ppm an metallischen- und weniger als 100 ppm an nichtmetallischen Verunreinigungen. Die Legierungen AlMg7 und AlMg36 wurden aus reinem Al (99,9995%) und reinem Mg (99,99%) in Tiegeln aus reaktionsgesintertem Si_3N_4 unter Argonatmosphäre in einem Mittelfrequenzinduktionsofen erschmelzen. Ebenso wurde die Legierung MgZn64 rein aus Zn (99,99%) und Mg (99,99%) erschmolzen. Die Legierung AlZnMg2 lag in Form von 1 mm dicken walzharten Blechen vor. Es wurden folgende Wärmebehandlungen durchgeführt:

an AlMg7: 3 Tage bei 450°C Lösungsglühen, dann in Wasser von 30°C abgeschreckt, nach 1 Min. bei RT verschieden lange bis zu 200^{h} bei 150°C in einem Widerstandsofen unter Argon-Schutzgas warmausgelagert: Kurzbezeichnung

W 1 : 3d 450°C , H_2O (30°C) $\rightarrow$ 1 Min. RT $\rightarrow$ (x)h 150°C

an AlZnMg2: 1 Stunde bei 480°C Lösungsglühen, dann in H_2O bei 30°C abgeschreckt, nach 1 Min. bei RT verschieden lange bei 200°C bis zu 25 Stunden im Salzbad warmausgelagert: Kurzbezeichnung

W 2 : 1^{h} 480°C , H_2O (30°C) $\rightarrow$ 1 Min. RT $\rightarrow$ (y)h 200°C

Die GP-Solvustemperatur liegt nach (50) für die AlZnMg2-Legierung bei 140°C ,

Nach der Wärmebehandlung W1 mit 114 h bei 150°C weist die Legierung AlMg7 das in Bild 1a gezeigte Gefüge auf und die Legierung AlZnMg2 nach der Wärmebehandlung W2 mit 24 h, 20 min bei 200°C zeigt das in Bild 1b dargestellte Gefüge.

2.2. Metallkundliche Untersuchungen

Die Ermittlung der Festigkeitseigenschaften erfolgte an 1 mm dicken Zugflachproben an Luft bei Raumtemperatur mit einer konstanten Dehngeschwindigkeit von 0,1 mm⁻¹. Mikrostrukturuntersuchungen erfolgten an elektrolytisch gedünnten Metallfolien im Transmissions-elektronenmikroskop. Entsprechend ausgelagerte Proben wurden in einem Methanol- Salpetersäure- Gemisch im Volumenverhältnis 3:1 bei -20°C und einer Spannung von 1 V elektrolytisch abgedünnt.

Tabelle 1 (Festigkeitswerte nach Warmauslagerung)

	$\sigma_{0,2}$ (N/mm ²)	σ_B (N/mm ²)
AlMg7, W1/114h	136	189
AlZnMg2, W2/ /24h 20 min	128	200

2.3. Korrosionsuntersuchungen

2.3.1. Korrosionsuntersuchungen unbelasteter Proben

Im unbelasteten Zustand wurden Korrosionsuntersuchungen mit der potentiostatischen und der Potentiokinetischen Meßmethode (Bild 2a und 2b) in 0,1 N, neutraler NaCl-Lösung, gesättigter AlCl₃-Lösung und verschiedenen ZnCl₂ Lösungen, jeweils N₂- gespült, bei 30°C durchgeführt. Zur Lösungsherstellung wurde

dest. Wasser und chemisch reine Reagenzien verwendet. Vor dem Einsetzen der Elektrode in die Lösung wurde die Elektrodenoberfläche bis zu $3\mu\text{m}$ feiner Diamantpaste poliert und mit Alkohol gereinigt. Für die potentiokinetischen Untersuchungen wurden die Elektroden (Bild 3) in einem eigens dafür konstruierten Probenhalter (Bild 2c) befestigt, um einerseits eine unerwünschte Wärmebehandlung durch Punktschweißen oder warmaushärtendes Epoxidharz zu vermeiden und andererseits ein schnelles Einbringen in die Lösung nach erfolgter Auslagerung zu garantieren. Beim potentiokinetischen Messen wurde mit einem kontinuierlichen Potentialvorschub von $0,6\text{ mV/min}$ aus dem Potentialbereich der Passivität in anodischer Richtung polarisiert. Korrodierte Proben wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop und dem Lichtmikroskop untersucht. Für potentiostatische Halteversuche wurde zur Vermeidung von Spaltkorrosion Föhnchenproben (Bild 3) verwendet. Die Summenstromdichten wurden im potentiostatischen Halteversuch registriert, bis sie nahezu stationär blieben. Rasterelektronenmikroskopische- und lichtmikroskopische Untersuchungen der korrodierten Proben schlossen sich auch hier an. Eindringtiefen für die IK wurden mittels metallographischer Querschliffe an einseitig korrodierten Proben bestimmt.

2.3.2. Korrosionsuntersuchungen an belasteten Proben

Korrosionsuntersuchungen an belasteten Proben wurden mittels potentiostatisch vorgegebenem Versuchspotential in 0,1 N NaCl-Lösung, die entweder luftgesättigt oder stickstoffgespült war und neutral bei 30°C durchgeführt. Lösungsherstellung und Behandlung der Probenoberfläche erfolgte ebenso wie in Kap. 2.3.1. bereits beschrieben. Für die Untersuchungen an AlMg7 wurden ungekerbte und an AlZnMg2 gekerbte Zugflachproben verwendet (Bild 3). Alle Proben wurden mit einer konstanten Ausgangslast belastet und der Verlauf auftretender interkristalliner SpK- Risse mikrofotographisch mittels einer automatischen Kamera verfolgt. Die hierfür verwendete Versuchsanordnung ist in Bild 4 mittels eines Blockschaltbildes wiedergegeben.

Versuchsergebnisse und Diskussion

- 3.1. Elektrochemische Untersuchungen gealterter Proben aus einer reinen AlMg7%- Legierung im unbelasteten Zustand
- 3.1.1. Potentiokinetische Untersuchungen in 0,1 N NaCl

Zur zunächst überschlägigen Charakterisierung des Elektrodenverhaltens wurden an Reinaluminium, an homogenisiertem AlMg7, an einem gealterten AlMg7- Einkristall, gleichem polykristallinen Material, an überaltertem Material und an der β - Phase Al_8Mg_5 langsam durchlaufene, potentiokinetische Stromspannungskurven jeweils in der anodischen Richtung durchfahren. Bild 5 zeigt das Ergebnis. Man erkennt für Reinaluminium deutlich das Eintreten des Lochfraßes bei $-430 \text{ mV}_{\text{NHE}}$, davor den geringen Strom im Passivbereich. Ähnlich verhält sich das homogenisierte AlMg7, jedoch mit einem nach $-460 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ verschobenen Durchbruchpotential des Lochfraßes. Dieser durch Lochfraß verursachte Steilanstieg des Stromes findet sich auch bei einem gealterten AlMg7- Einkristall wieder (Kurve 2 in Bild 5), allerdings mit vorgelagertem, stark erhöhtem Passivstrombereich, der hier nicht diskutiert werden soll. Anders ist der Kurvenverlauf für den gealterten AlMg7- Polykristall (Kurve 3 in Bild 5) zu verstehen. Auch dieser zeigt den Steilanstieg des Stromes für den Lochfraß bei $-480 \text{ mV}_{\text{NHE}}$, aber der Kurvenverlauf unterhalb dieser

Potentialschwelle charakterisiert nicht das Verhalten im Passivbereich. Vielmehr setzt ab $-780 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ IK ein. Es handelt sich demnach um ein Korngrenzendurchbruchpotential, das mit $E_{\text{IK},\beta'}$ bezeichnet werden soll. Charakteristisch für die Korngrenzenbelegung mit β' -Phase während des Auslagerns zwischen ca. 20 h und 69 h ist Bild 6a. Bild 6b zeigt den daraus resultierenden Korngrenzenangriff. Wird das polykristalline Material länger gealtert, so verschiebt sich das Korngrenzendurchbruchpotential nach etwa 69 h Warmauslagern bei 150°C sprunghaft nach $-980 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ und ändert sich bis 114 h Auslagern nicht mehr (Kurve 4 in Bild 5). Dieses weitere Korngrenzendurchbruchpotential fällt mit dem Stromdichteanstieg für den Lochfraß an der reinen β -Phase zusammen. Dieser Auslagerungszustand von 114 h bei 150°C wird im folgenden mittels potentiostatischer Halteversuche weiter untersucht.

3.1.2. Potentiostatische Untersuchungen in 0,1 N NaCl

Dazu wurden entsprechend ausgelagerte Elektroden aus AlMg7 im Potentialbereich zwischen $-850 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ und $-430 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ im Abstand von 20 mV potentiostatisch belastet und die Stromdichte jeweils bis zu einer Versuchsdauer von 165 h registriert. Die so erhaltenen Stromdichte-Zeit-Kurven sind in Bild 7 aufgetragen. Die Endwerte dieser Stromdichte-Zeit-Kurven sind in Bild 8 in einer quasistationären Stromdichte-Potentialkurve zusammengefaßt worden. Zum Vergleich wurde in Bild 8 zusätzlich sowohl die potentiostatische Stromspannungskurve des homogenen Zustandes der AlMg7-Legierung, als auch die für die Gleichgewichtsphase β mit aufgetragen. Deren Meßpunkte wurden aus Stromdichte-Zeit-Kurven mit einer Haltezeit von 24 h ermittelt.

Der Stromdichte- Zeit- Verlauf für $-850 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ charakterisiert den Potentialbereich der Passivität mit Stromdichte für die anodische Auflösung der Passivoxidschicht kleiner als $0,1 \text{ A/m}^2$. Sowohl ein Anstieg der Stromdichte für $-830 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ nach etwa 66 h Versuchszeit für die Wärmebehandlung W1, als auch ein Stromdichteanstieg für $-650 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ nach etwa 33 h Versuchsdauer zeigen IK an, wie dies die metallographische Untersuchung bei einem Potential von $-710 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ erkennen läßt. Ein Querschliff einer Elektrode in Bild 9 läßt hierfür den Zustand der Korngrenzen erkennen. Das Potential von $-830 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ (Bild 7 und 8) wird, weil es zum erstenmal einen Stromdichteanstieg oberhalb von $-850 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ zeigt, und weil es zum anderen identisch ist mit dem potentiostatisch ermittelten Lochfraßpotential der β - Gleichgewichtsphase unter sonst gleichen Bedingungen, als potentiostatisch ermitteltes Durchbruchpotential $E_{\text{IK},\beta}$ für die IK, hervorgerufen durch eine kontinuierliche Korngrenzenbelegung mit der β -Phase, bezeichnet. Bild 10 zeigt hierzu die Verhältnisse entlang einer Korngrenze nach der Wärmebehandlung W1. Ein Vergleich mit der potentiokinetisch ermittelten Stromspannungskurve 4 in Bild 5 zeigt, daß das potentiostatisch ermittelte Durchbruchpotential deutlich positiver liegt. Der Endwert der Stromdichte für $-650 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ erreicht nach einer Versuchsdauer von 165 h 1 A/m^2 für die anodische Auflösung der β - Phase entlang der Korngrenzen (Bild 8). Die Stromdichte- Zeit- Kurven in Bild 7 für $-630 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ bis $-480 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ sind charakterisiert

durch einen raschen Anstieg der Stromdichte bis zu einem Endwert von $5,5 \text{ A/m}^2$. Für die quasistationäre Stromspannungskurve in Bild 8 hat dies zur Folge, daß ab $-650 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ ein ausgeprägter Stromdichteanstieg mit anschließendem Stromdichteplateau entsteht. Noch längere Versuchszeiten potentiostatischer Halteversuche in diesem Potentialbereich ergeben nur noch einen geringen Stromdichteanstieg. Der Korrosionsangriff in diesem Potentialbereich (Bild 11a und 11b) läßt hier breite Gräben für die IK erkennen, im Gegensatz zur IK oberhalb $\xi_{\text{IK},\beta}$ und unterhalb $\xi_{\text{IK},\text{SDZ}}$ in Bild 8. Es liegt deshalb nahe anzunehmen, daß hier nicht nur die Korngrenzenbelegung aus β -Phase korrodiert wurde. In der Folge dieser IK oberhalb $\xi_{\text{IK},\beta}$ werden vielmehr die an Mg verarmten Säume parallel der Korngrenzen mit einem erheblichen Stromdichteanstieg korrodiert. Diese Mg-verarmten Säume (SDZ) parallel der Korngrenzen konnten in (5,6) an gealterten Proben aus AlMg7 nachgewiesen werden. Daß es sich hier nicht um die durchbruchpotentialbedingte IK der an Legierungsatomen verarmten Säume handelt, wie sie nach der Deutung in (59) auf das Überschreiten des Durchbruchpotentials für den Lochfraß an Al in einer 0,1 N NaCl-Lösung zurückgeführt wird, ist sicher, da dieses bei positiveren Potentialen liegt als das Durchbruchpotential für den homogenen Mischkristall der AlMg7-Legierung. Zudem sollte ein Durchbruchpotential, wie von mehreren Autoren berichtet wurde (32,34, 40), von der Cl^- -Ionenkonzentration

abhängig sein. Daß dies hier nicht der Fall ist, wird mit Bild 12 deutlich. Die Potentialschwelle $E_{IK,SDZ}$ ändert ihren Wert von -630 mV_{NHE} nicht, wenn die Cl^- -Ionenkonzentration von 1 N bis 0,01 N variiert wird. Es kann daher angenommen werden, daß der Beginn der selektiven Korrosion der Mg- verarmten Säume oberhalb von $E_{IK,SDZ}$ nicht über den Durchbruch der Passivoxidschicht erfolgt, sondern daß er im Inneren des Spaltes, der durch die IK der Korngrenzenbelegung mit β - Phase entstanden ist, beginnt. Hilfreich für die Diskussion dieser neuen Spielart einer IK ist hierzu das in (60) entwickelte Modell für den Lochfraß an Al. Es wird dort diskutiert, daß abgesehen von der Lochfraßkeimbildung im Verlaufe der Korrosion im Lochinneren am Lochboden eine gesättigte Lösung aus $AlCl_3$ durch Diffusion und Überführung der an der Korrosionsreaktion beteiligten Anionen und Kationen gebildet und stabilisiert wird. Es wird dort weiter ausgeführt, daß die Bildung eines gesättigten Lochelektrolyten aus $AlCl_3$ unabhängig von der Cl^- -Ionenkonzentration des Hauptelektrolyten abläuft. Vom gleichen Autor wird an derselben Stelle darauf hingewiesen, daß für die IK ein ebensolcher Mechanismus angenommen werden sollte. Dieses Modell für die IK wird hier zur Deutung des Startvorganges der selektiven Korrosion der Mg- verarmten Säume in der Weise herangezogen, daß die Bildung eines gesättigten Spaltelektrolyten aus $AlCl_3$, der im Verlaufe der IK durch Korngrenzenbelegung aus β - Phase, die oberhalb $E_{IK,\beta}$

ausgelöst wird, durch Diffusion und Überführung der Reaktionspartner in den IK-Spalt, oberhalb IK_{SDZ} IK auslöst. Einen Beweis für diese Modellvorstellung liefert ein Vergleich des die IK der Mg-verarmten Säume auslösenden Potentials von -630 mV_{NHE} mit dem Auflösungspotential von Al in gesättigter $AlCl_3$ -Lösung. Dies konnte in gesättigter, N_2 -gespülter Lösung aus $AlCl_3$ zu -625 mV_{NHE} bestimmt werden. Wird dieses Korrosionspotential zu anodischeren Werten hin überschritten, beginnt aktive Metallauflösung mit hohen anodischen Stromdichten. Messungen in (61) bestätigen das Korrosionspotential von Al in gesättigter $AlCl_3$ -Lösung bei -623 mV_{NHE} . Die Morphologie des Korrosionsangriffes der Kornflächen, die durch die IK der Mg-verarmten Säume entstanden ist, hat ein wabenförmiges Aussehen, und ist nicht kristallographisch orientiert (Bild 13). Für den Auslagerungszustand W1 mit 114h bei $150^\circ C$ erreicht man nach etwa 33 h Reaktionszeit im potentiostatischen Halteversuch bei -480 mV_{NHE} einen erneuten Stromdichteanstieg (Bild 8). Nach dieser Reaktionszeit zeigt die metallographische Untersuchung, daß hier Kornflächenkorrosion an Subkörnern einsetzt. Subkorn Grenzen bleiben unkorrodiert stehen (Bild 14). Hierbei handelt es sich offenbar um Bereiche die während der Warmauslagerung an Mg verarmt sind und infolgedessen ein positiveres Durchbruchpotential als die Subkornflächen aufweisen.

3.2. Elektrochemische Untersuchungen gealterter Proben aus einer reinen AlMg7%- Legierung im belasteten Zustand

Nach einer Warmauslagerung W1 wurden ungekerbte Zugflachproben unter konstanter Ausgangslast in eine 0,1 N NaCl- Lösung an Luft eingebracht. Im Bild 15 sind die Standzeiten dieser Proben in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential aufgetragen. Ab einem Potential von $-850 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ sinken die Standzeiten dieser ungekerbten Zugflachproben bis auf 2 h für ein Potential von $-510 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ mit zunehmend anodischerem Potential. Die größte Abnahme der Standzeit ist im Potentialbereich von $-650 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ bis $-510 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ zu beobachten. Dies entspricht dem Potentialbereich für die IK der Mg- verarmten Säume. Ein Vergleich mit der in Bild 15 zusätzlich aufgetragenen quasistationären Stromspannungskurve aus Bild 8 für denselben Auslagerungszustand W1 macht deutlich, daß eine Abnahme der Standzeit oberhalb des Durchbruchpotentials $E_{\text{IK},0}$ erfolgt. Für ein Potential von $-850 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ konnte nach einer Standzeit von 165 h noch kein sichtbarer SpRK- Riß beobachtet werden. Dies gilt auch für ein Potential von $-950 \text{ mV}_{\text{NHE}}$. Eine Verdoppelung der Ausgangslast von 40% auf 80% der Streckgrenze für die Versuchspotentiale von $-850 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ und $-950 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ brachte nach 165 h dasselbe Ergebnis. Bei einem Potential von $-1250 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ im Potentialbereich deutlicher H_2 - Entwicklung auf der Probenoberflächensinkt die Standzeit

wiederum auf 5 h ab (Bild 15). Als kritisches 'anodische' SpRK auslösendes Potential unter den vorgegebenen Bedingungen kann das Durchbruchpotential $E_{IK,\beta}$ für die IK durch die Korngrenzenbelegung mit β - Phase gelten. In Bild 16 sind noch einmal die potentialabhängige Standzeit für die Warmauslagerung W1 und zusätzlich die entsprechenden Zeiten für das Auftreten merklicher anodischer Stromdichten für die IK durch β - Phase oberhalb $E_{IK,\beta}$ für den unbelasteten Zustand aufgetragen. Die Zeiten hierfür sind den Stromdichte- Zeit- Kurven aus Bild 7 entnommen. Man erkennt, daß der Verlauf beider Kurven oberhalb $E_{IK,SDZ}$ zu sehr kurzen Zeiten hin verläuft und für -510 mV_{NHE} nahezu zusammenfällt. Hingegen wird für Potential unterhalb $E_{IK,\beta}$ angenommen, daß die Inkubationszeit für die IK und in deren Folge die Standzeit ungekerbter Zugflachproben hin zu einem unendlich großen Wert strebt. Für den Potentialbereich oberhalb $E_{IK,\beta}$ und unterhalb $E_{IK,SDZ}$ gilt, daß eine vergleichsweise lange Zeit benötigt wird, um SpRK auszulösen, verglichen mit den Zeiten unterhalb $E_{IK,SDZ}$ und oberhalb E_{LF} . Das kann mit der Potentialabhängigkeit der Eindringtiefe für die IK oberhalb $E_{IK,\beta}$ erklärt werden, denn mit zunehmend anodischerem Potential könnte dann schneller SpRK ausgelöst werden. Die mikrofotographische Beobachtung eines interkristallinen SpRK- Risses, deren Technik in (32) beschrieben worden ist, zeigt, daß die Rißausbreitung ohne ausgeprägte Haltezeiten zum Bruch der Probe führt. In Bild 17 sind für ein Potential von -510 mV_{NHE} die Rißlänge- Zeit- Kurve im SpRK- Versuch zusammen mit der Eindringtiefe der IK durch die Korngrenzenbelegung mit β - Phase dargestellt, unter sonst

gleichen Bedingungen, ohne Belastung. Nachdem die IK eine Eindringtiefe von etwa 0,3 mm erreicht hat (Punkt A), wird unter Belastung interkristalline SpRK ausgelöst. Für den unbelasteten Zustand beschleunigt die Eindringgeschwindigkeit nach etwa 1 mm Eindringtiefe.

Eine Deutung dieses Verhaltens könnte die Tatsache liefern, daß nach einer Näherungsberechnung in (62) die Ausbildung eines gesättigten Elektrolyten für den speziellen Fall eines engen Spaltes an ein bestimmtes Produkt aus anodischer Auflösungsstromdichte und Spalttiefe gebunden ist. Nach eigener Messung wird für die anodische Auflösungsstromdichte von reiner β -Phase in gesättigter AlCl_3 -Lösung bei einem Potential von $-510 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ $0,1 \text{ A/cm}^2$ erreicht. Das ergibt mit einer Eindringtiefe für die IK von 1 mm (Bild 16) für das Produkt

$$x \cdot i \text{ (A/cm)} = 10^{-2} \text{ (A/cm)}$$

x = Eindringtiefe, (cm)

i = Stromdichte, (A/cm^2)

Dieser Wert liegt im Ionenkonzentrationsdiagramm für Al in (62) in guter Näherung im Bereich der Sättigungskonzentration für $\text{c}_{\text{Al}^{3+}}$, der Al^{3+} -Konzentration. Dies bestätigt die Annahme, daß für die Beschleunigung der Eindringtiefe der IK (Bild 17) die Ausbildung eines gesättigten Spaltelektrolyten aus AlCl_3 im IK-Spaltgrund verantwortlich sein könnte. Für den Fall des belasteten Zustandes unter sonst gleichen Bedingungen müßte diese Spaltelektrolytausbildung schneller vor sich gehen, geht man davon aus, daß in Punkt A in Bild 17 der Spannungskorrosionsrißverlauf dann ausgelöst wird, wenn

; sich ein gesättigter Spaltelektrolyt stabilisiert hat. Dessen spannungsbeschleunigte Ausbildung kann mit der Bildung von Gleitstufen entlang der Rißflanken durch Grobgleitung und der damit verbundenen anodischen Metallauflösung an aktiver Metalloberfläche erklärt werden. Nach der Stabilisierung eines gesättigten Spaltelektrolyten kann dann mit hohen anodischen Stromdichten im Rißgrund Rißausbreitung durch anodische Metallauflösung erfolgen.

3.3. Elektrochemische Untersuchungen gealterter Proben aus einer reinen AlZnMg2%- Legierung im unbelasteten Zustand

3.3.1. Potentiokinetische Untersuchungen in 0,1 N NaCl

Bild 18 zeigt die potentiokinetischen Stromspannungskurven von Elektroden aus reinem AlZnMg2 nach verschieden langen Zeiten der Warmauslagerung W2. Das negativste Durchbruchpotential, charakterisiert durch einen Steilanstieg der Stromdichte, der direkt aus dem Potentialbereich der Passivität erfolgt und der das Einsetzen von kristallographischem Lochfraß auf der gesamten Elektrodenoberfläche anzeigt, besitzt die Legierung im homogenen Zustand. Dabei ist zu beobachten, daß dem Durchbruchpotential vorgelagert die Summenstromdichte für den Passivbereich bis auf Werte von 10^{-1} A/m^2 ansteigt. (Kurve 1 in Bild 18) Mit zunehmender Auslagerungsdauer von 30 min bis 1200 min tritt das

Durchbruchpotential sukzessive bei positiveren Potentialen auf. Das positivste Durchbruchpotential weist hier die 20 h ausgelagerte Elektrode auf. Die Verlagerung des Durchbruchpotentials für den kristallographischen Lochfraßangriff der AlZnMg₂- Matrix kann, wie bereits an anderer Stelle berichtet (32), mit dem Auftreten von Übergangs- und Gleichgewichtsausscheidungen und der damit verbundenen Entmischung der Matrix an Legierungsatomen bis hin zum reinen Al gedeutet werden. Da die Auslagerungstemperatur von 200°C oberhalb der G.P.-Solvustemperatur für diese Legierung liegt, handelt es sich bei der metastabilen Übergangsphase um die η' -Phase und bei den Gleichgewichtsausscheidungen um die zuerst auftretende η -Phase und die T-Gleichgewichtsausscheidung. Die größere Wirkung auf das Durchbruchpotential für den Lochfraß an reinem Al hat dabei das Zulegieren von Zn zu Al, nämlich eine deutliche Verschiebung zu negativeren Potentialen. Die Wirkung des Zulegiens von Mg zu Al auf das Durchbruchpotential für den homogenen Zustand ist weniger groß. Die Wirkung einer weiteren stufenweise erhöhten Warmauslagerungsdauer bei 200°C auf die potentiokinetische Stromspannungskurve ist in Bild 19 dargestellt. Das Durchbruchpotential verschiebt sich bis zu einer Warmauslagerungsdauer von 24 h, 15 min wieder hin zu kathodischeren Werten und erreicht für eine Auslagerungsdauer von 24 h, 20 min ein Potential von - 795 mV_{NHE}. Für dieses Potential erscheint ein zweiter, dem Stromdichteanstieg für den Lochfraß vorgelagerter Potentialbereich mit Stromdichten größer als die

Passivstromdichte. Es wird angenommen, daß es sich hier um die Stromdichte der anodischen Auflösung der η - Gleichgewichtsausscheidungen handelt, die auf der Elektrodenoberfläche auf Kornflächen und Korngrenzen diskret verteilt sind, weil das Auflösungspotential der η - Phase (MgZn64%) mit dem Stromdichteanstieg bei $-795 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ übereinstimmt. Man vergleiche hierzu in Bild 19 deren Stromspannungskurve.

3.3.2. Potentiostatische Untersuchungen in 0,1 N NaCl

Für die Warmauslagerung W2 sind an Elektroden aus einer reinen AlZnMg2- Legierung Stromdichte- Zeit Kurven für den Potentialbereich von $-800 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ bis $-510 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ aufgenommen worden. In Schritten von 10 mV wurde potentiostatisch belastet und die Stromdichte solange registriert, bis nur noch geringe Änderungen zu beobachten waren. In Bild 20 sind die auf diese Weise erhaltenen Stromdichte- Zeit- Kurven aufgetragen. Deren Endwerte sind in Bild 21 in einer quasistationären Stromspannungskurve zusammengefaßt. Diese zeigt zwei hintereinander auftretende Stromdichteplateaus. Die Stromdichte- Zeit- Kurven in Bild 20 lassen erkennen, daß für $E_{\text{IK},\eta} = -620 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ die Stromdichte nach etwa 300 min über die Passivstromdichte hinaus ansteigt. Bis zu einem Potential von $-590 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ wird dieser Stromdichteanstieg aufgrund des metallographischen Befundes (Bild22) der IK einer sonst passiven Metalloberfläche zugeschrieben. Es handelt sich hier um einen massiven

Korrosionsangriff auf die Korngrenzen, der in der Lage ist, nach genügend langen Versuchszeiten die Körner einzeln voneinander zu trennen. Es kann hier ausgeschlossen werden, daß IK aufgrund eines zusammenhängenden 'anodischen' Pfades aus der gegenüber der Matrix unedleren Gleichgewichtsphase η , deren Auflösungspotential mit E_{η} überschritten ist, ausgelöst wird (Bild 21), denn es handelt sich um diskrete, voneinander getrennt auf der Korngrenze ausgeschiedene Teilchen der Gleichgewichtsphase η , wie eine TEM-Aufnahme für die Warmauslagerung W2 in Bild 23 erkennen läßt. Ferner kann ausgeschlossen werden, daß es sich um IK handelt, wie sie bei stufenausgelagerten AlZnMg- Legierungen auftritt und auf einen an Legierungselementen übersättigten AFS zurückgeführt wird (34), deshalb, weil hier oberhalb der G.P.-Solvustemperatur bei 200°C warmausgelagert wurde, ohne daß eine Zwischenauslagerungszeit mit einer Temperatur unterhalb der G.P.-Solvustemperatur ein Wachstum der G.P.-Zonen begünstigt hätte und somit nach erneutem Auslagern oberhalb der G.P.-Solvustemperatur im AFS eine Übersättigung an Zn und Mg durch Auflösen von G.P.- Zonen, die kleiner als ein kritischer Radius sind (23), erreicht worden wäre. Eine Haltezeit von 1 min bei Raumtemperatur, wie sie in W2 nach dem Abschrecken von der Homogenisierungstemperatur von 480°C erfolgt, führt noch nicht zu einem merklichen Wachstum von G.P.-Zonen in dieser Legierung (15).

Es kann in der weiteren Diskussion deshalb davon ausgegangen werden, daß ein an Zn und Mg verarmter AFS vorliegt. Die Ursache für die bei $E_{IK,\eta} = -620 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ auftretende IK muß deshalb in der Auflösung der oberflächenständigen Korngrenzenausscheidungen der Gleichgewichtsphase η oberhalb E_{η} gesucht werden. Deren anodische Auflösung und die damit verbundene Bildung eines ZnCl_2 -haltigen Loch-elektrolyten sollte dann oberhalb $E_{IK,\eta}$ IK der Bereiche entlang der Korngrenzen ermöglichen, die sich zwischen zwei Korngrenzenausscheidungsteilchen befinden und somit einen durchgehenden Korngrenzenangriff ermöglichen. Die Teilbereiche entlang Korngrenzen zwischen zwei Ausscheidungsteilchen sollten infolge der bevorzugt ablaufenden Korngrenzendiffusion von Mg und Zn-Atomen hin zu den Korngrenzenausscheidungen an Legierungsatomen verarmt sein. Ein Beweis für die modelhafte Vorstellung des Ablaufes dieser IK werden Meßergebnisse aus Kap. 3.4. liefern können; die Diskussion wird dort fortgesetzt. Ein Stromdichteanstieg für ein Potential von $E_{\text{InK}} = -580 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ in Bild 24 führt dazu, daß auf Kornflächen von der Oberfläche ausgehend, plattenförmige Bereiche herausgelöst werden. Hierzu vergleiche man die Bilder 24 und 25. Sie geben das Aussehen des Korrosionsangriffs nach dem potentiostatischen Halteversuch wider. Es wird dazu wie in (34) angenommen, daß hier η' -Ausscheidungen, deren Keimbildung bevorzugt auf (111)-Ebenen erfolgt, die Ursache für diese intrakristalline Korrosion sind. Ein nochmaliger Stromdichteanstieg für $E_{\text{LF2}} = -530 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ in Bild 21 führt zur anodischen Auflösung der gesamten Elektrode (Bild 26).

3.4.1. Elektrochemische Untersuchungen an hochreinem Al in ZnCl_2 -Lösungen

An Elektroden aus einer hochreinen Al-Folie (99,9995%) wurden potentiostatische Halteversuche im Potentialbereich von $-620 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ bis $-580 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ in einer gesättigten Lösung aus ZnCl_2 durchgeführt. Die Endwerte für die Stromdichten der einzelnen potentiostatischen Halteversuche sind in Bild 27 in einer potentiostatischen Summenstromdichtespannungskurve zusammengefaßt. Zum Vergleich wurde die Summenstromspannungskurve für die nach W 2 ausgelagerte AlZnMg2-Legierung mit aufgetragen (entnommen aus Bild 21).

Ein Stromdichteanstieg bei $E_{\text{IK},\text{Al}} = -600 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ in Bild 27 wird der IK zugeschrieben, mittels des metallographischen Befundes, wie er sich in Bild 28 darstellt. Ein weiterer Stromdichteanstieg für $E_{\text{LF},\text{Al}} = -580 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ wird dem Lochfraß auf den Kornflächen von Al zugeschrieben. Man vergleiche dazu das Bild 29. Weitere potentiokinetische Messungen an Al in verschiedenen ZnCl_2 -Lösungen ergaben, daß $E_{\text{IK},\text{Al}}$ abhängig ist von der ZnCl_2 -Konzentration der Lösung, ebenso wie das Lochfraßpotential $E_{\text{LF},\text{Al}}$. In Bild 30 erkennt man eine lineare Abhängigkeit der Potentiale $E_{\text{IK},\text{Al}}$ und $E_{\text{LF},\text{Al}}$ von dem Logarithmus der ZnCl_2 -Konzentration in Lösung.

Es wird deshalb angenommen, daß $\varepsilon_{IK,A1}$ ein Durchbruchpotential für die IK darstellt und zwar in der Weise, daß hier Zn^{++} -Ionen in ähnlicher Weise wie Cl^{-} -Ionen an Korngrenzen und Kornflächen in der Lage sind Lochfraß auszulösen. Für den auftretenden Lochfraß auf Kornflächen kann wiederum zwanglos angenommen werden, daß er durchbruchpotentialbedingt von den Cl^{-} -Ionen verursacht wird. An dieser Stelle kann die Diskussion über $\varepsilon_{IK,\eta}$ und ε_{InK} weitergeführt werden. Sowohl die IK, als auch die intrakristalline Korrosion an gealterten $AlZnMg_2$ -Elektroden sollte, nachdem sich die oberflächenständigen Ausscheidungen gelöst haben, nun in der Weise erklärt werden können, daß sich zum einen Korngrenzenbereiche zwischen zwei Korngrenzenausscheidungsteilchen und zum anderen Bereiche der Matrix zwischen zwei auf (111)-Ebenen befindlichen Ausscheidungsteilchen oberhalb $\varepsilon_{IK,A1}$ und oberhalb $\varepsilon_{LF,A1}$ anodisch auflösen können. Daß $\varepsilon_{IK,\eta}$ mit $\varepsilon_{IK,A1}$ und ε_{InK} mit $\varepsilon_{LF,A1}$ in guter Näherung für den Fall einer gesättigten $ZnCl_2$ -Lösung übereinstimmt, unterstützt diese Annahme. Für die Deutung der IK und der intrakristallinen Korrosion wird aus diesen Gründen angenommen, daß die Inkubation in der anodischen Auflösung oberflächenständiger η' - und η -Teilchen besteht, die sich in ihrer Zusammensetzung gleichen (für beide gilt die Zusammensetzung $MgZn_2$) und somit beide oberhalb ε_{η} anodisch auflösbar sind. Infolge

dieser Korrosionsreaktion kann dann ein ausgebildeter Zn^{++} -haltiger Elektrolyt die Korrosion entlang der Korngrenze, bzw. in der Matrix bewirken.

3.5. Elektrochemische Untersuchungen gealterter Proben aus einer reinen AlZnMg2-Legierung im belasteten Zustand

An gekerbten Zugflachproben (Bild 2) aus reinem AlZnMg2 wurde nach der Warmauslagerung W2 mit 24 h, 20 min bei 200°C unter konstanter Ausgangslast von 90% $\sigma_{0,2}$ Versuche zur SpRK im Potentialbereich der IK zwischen $\epsilon_{\text{IK},\eta}$ und ϵ_{LF2} und kurz unterhalb $\epsilon_{\text{IK},\eta}$ unternommen. Das Elektrodenpotential wurde dabei potentiostatisch vorgegeben und die Stromdichte-Zeit Verläufe kontinuierlich registriert. In Bild 31 sind die so erhaltenen Stromdichte-Zeit Kurven in einem doppelt logarithmischen Maßstab aufgetragen. Für alle Versuchspotentiale oberhalb $\epsilon_{\text{IK},\eta}$ fehlt der ausgeprägte Stromdichteanstieg hin zu langen Versuchszeiten, wie dies der Vergleich mit den Stromdichte-Zeit Kurven im unbelasteten Zustand erkennen läßt. Die Endwerte der Stromdichten für den belasteten Zustand nach einer Versuchsdauer von 165h sind in Bild 32 in einer quasistationären Stromdichte-Potential Kurve zusammengefaßt worden und dem Kurvenverlauf für den unbelasteten Zustand gegenübergestellt. Bei $\epsilon_{\text{IK},\eta}$ tritt auch für die Proben im belasteten Zustand auf der Probenoberfläche IK auf. Eine Potentialverschiebung für das

IK-Durchbruchpotential der elastisch gedehnten Proben konnte deshalb nicht beobachtet werden. Ein ausgeprägtes Stromdichteplateau für die IK und die intrakristalline Korrosion tritt jedoch nicht auf. Gleichwohl wird an der Probenoberfläche sichtbar intrakristalline Korrosion ausgelöst. Die Proben gingen im SpRK-Versuch nach einer Versuchsdauer von 165h nicht zu Bruch. Eine deutliche Abnahme der Stromdichte im Potentialbereich der IK für den belasteten Zustand ist offenbar verbunden mit einer guten SpRK-Beständigkeit trotz einer auftretenden IK. Es wurde deshalb die Eindringtiefe der IK im belasteten und im unbelasteten Zustand bestimmt. Bild 33 zeigt das Ergebnis. Die vergleichenden Messungen wurden bei $-600 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. Die IK-Eindringtiefe erreicht für den unbelasteten Zustand nach einer Versuchsdauer von 165h nahezu das Zehnfache dessen, was im unbelasteten Zustand erreicht wird. Man vergleiche hierzu die metallographischen Querschliffe in den Bildern 34, 35 und 36. Der Wert für die IK-Eindringtiefe des belasteten Zustandes ändert sich nicht wesentlich mit zunehmend anodischerem Potential. Sie erreicht nur Werte um 0,25 mm. Offenbar stellt unter den hier vorgegebenen Bedingungen dieser Wert für die IK-Eindringtiefe der belasteten SpRK-Proben einen im Bereich zwischen $\epsilon_{\text{IK},\eta}$ und ϵ_{LF2} nahezu potentialunabhängigen 'kritischen' Wert dar.

Im Gegensatz zu dem in Kap. 3.2. diskutierten Befund einer spannungsbeschleunigenden Wirkung auf die Geschwindigkeit der IK im Potentialbereich der IK an einer gealterten AlMg7-Legierung sollte man hier von einer spannungsinhibierenden Wirkung auf die IK sprechen. Verantwortlich dafür könnte die mit zunehmender Eindringtiefe sich ausbildende Spannungsüberhöhung im IK-Spaltgrund einhergehend mit der Bildung einer plastisch verformten Zone unmittelbar vor dem Spaltgrund in dem hier relativ breiten AFS sein.

4. Zusammenfassung

An gealterten Proben aus einer AlMg7-Legierung wurde gefunden, daß sowohl die β' -Übergangsphase bei $\epsilon_{IK,\beta'}$, als auch die β -Gleichgewichtsphase bei $\epsilon_{IK,\beta}$ in einer 0,1 N NaCl-Lösung IK auslösen kann und daß beide Durchbruchpotentiale für die IK dem Durchbruchpotential für den Lochfraß auf Kornflächen bei kathodischeren Werten für das Elektrodenpotential vorgelagert sind. Für die β -Phase konnte gezeigt werden, daß deren Lochfraßpotential übereinstimmt mit dem Durchbruchpotential für die IK $\epsilon_{IK,\beta}$. Es konnte ferner gezeigt werden, daß an demselben gealterten Material aus reinem AlMg7 eine weitere Potentialschwelle, $\epsilon_{IK,SDZ}$ existiert, oberhalb der IK der Mg-verarmten Säume (SDZ) ausgelöst wird. Für die SpRK stellt $\epsilon_{IK,\beta}$ den kritischen Wert dar, unterhalb dem für ungekerbte Zugflachproben in 0,1 N NaCl-Lösung keine SpRK mehr beobachtet wird. Diese Tatsache wird der Inkubationszeit für einen SpK-Riß zugeschrieben, die unterhalb $\epsilon_{IK,\beta}$ gegen einen unendlich großen Wert geht.

An warmausgelagertem Material aus einer reinen AlZnMg2-Legierung konnte gezeigt werden, daß IK entlang von Korngrenzen möglich ist, die eine unregelmäßige nicht zusammenhängende Korngrenzenbelegung mit η -Gleichgewichtsphase aufweisen. In diesem Zusammenhang konnte weiter nachgewiesen werden, daß hochreines Al in $ZnCl_2$ -Lösungen sowohl IK oberhalb $\epsilon_{IK,Al}$ als auch Lochfraß oberhalb $\epsilon_{LF,Al}$ aufweist.

Untersuchungen im belasteten Zustand an gleichem warmausgelagerten AlZnMg2 ergaben, daß im Potentialbereich der IK zwischen $\varepsilon_{IK,\eta}$ und ε_{LF2} noch nach 165h kein interkristalliner Bruch gekerbter Zugflachproben erfolgt. Der Grund hierfür ist offenbar darin zu suchen, daß die Eindringtiefe für die IK oberhalb $\varepsilon_{IK,\eta}$ unter aufgebrachter Zuglast einen kritischen Wert, der noch nicht zur Probe führt, nicht überschreiten kann. Unmittelbar unterhalb $\varepsilon_{IK,\eta}$ konnte weder IK noch SpRK gekerbter und belasteter Zugflachproben beobachtet werden.

5. Literaturverzeichnis

1. L.F.Mondolfo: Aluminium Alloys, Structure and Properties, London, Boston, 1976 S. 311 ff., S. 577 ff.
2. D.Altenpohl: Aluminium und Aluminiumlegierungen. Berlin, Göttingen, Heidelberg, New York, 1965 S. 653, S. 770 ff.
3. A.Eikum, G.Thomas: Acta Metallurgica, 12, (1964), 537
4. M.Feller-Kniepmeier, K.Detert, L.Thomas: Zeitschrift Metallkunde, 55, (1964), 83
5. A.F.Beck, P.R.Sperry: The Relationship between structure and susceptibility to stress corrosion in Aluminium-Magnesium- alloys. In: Proc. of Conf., Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Ohio State University, Sept. 11-15, 1967
6. P.Doig, J.W.Edington: Phil.Mag., 28, (1973), 961
7. W.A.Pollard: Journal of the Institut of Metals, 93, (1964-1965), 339
8. J.D'Embury, R.B.Nicholson: Acta Metallurgica, 13, (1965), 403
9. H.Schmalzried, V.Gerold: Zeitschrift Metallkunde, 49, (1958), 291
10. G.Thomas, J.Nutting: Journal of the Institute of Metals, 88, (1959-60), 81
11. V.Gerold, H. Haberkorn: Zeitschrift Metallkunde, 50, (1959), 568
12. N.Ryum: Acta Metallurgica, 17, (1969), 821
13. J.Gjonnes, Chr.J.Simensen: Acta Metallurgica, 18, (1970), 881

44. N.Ryum: Zeitschrift Metallkunde, 66, (1975), 377
15. N.Ryum: Zeitschrift Metallkunde, 66, (1975), 344
16. N.Ryum: Zeitschrift Metallkunde, 66, (1975), 338
17. P.A.Thackery: Journal of the Institute of Metals, 96, (1968), 228
18. A.J.Cornish, M.K.B.Day: Journal of the Institute of Metals, 97, (1969), 44
19. C.E.Lyman, J.B.Vander Sande: Metallurgical Transactions A, 7 A, (1976), 1211
20. A.J.De Ardo, Jr. and Chr.J.Simensen: Metallurgical Transactions, 4, (1973), 2413
21. S.Chang, J.E.Morrall: Acta Metallurgica, 23, (1975), 685
22. C.R.Chastrey, G.Judd: Metallurgical Transactions, 2, (1971), 3283
23. G.W.Lorimer, R.B.Nicholson: Acta Metallurgica, 14, (1966), 1010
24. P.N.T.Unwin, G.W.Lorimer, R.B.Nicholson: Acta Metallurgica, 17, (1969), 1363
25. P.R.Sperry: Metallurgical Transactions, 1, (1970), 2650
26. W.Gruhl, H.Cordier: Aluminium, 44, (1968), 403
27. M.Abe, K.Asano, A.Fujiwara: Metallurgical Transactions, 4, (1973), 1499
28. P.N.T.Unwin, G.C.Smith: Journal of the Institute of Metals, 97, (1969), 299
29. S.P.Lynch: Metal Science Journal, 7, (1973), 93
30. H.Kaesche: Die Korrosion der Metalle, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1979, 249 ff.

31. D.E.Davies,J.P.Dennison,L.Mehta: Evidence of Intergranular Corrosion in a high purity Aluminium-Zink-Magnesium alloy in unstressed condition. In: Localized Corrosion, Williamsburg, 6.-10.12.1971, NACE
32. F.Stoll,W.Hornig,J.Richter,H.Kaesche: Werkstoffe und Korrosion, 29, (1978), 585
33. J.Berggreen, H.J.Engell,H.Kaesche: Werkstoffe und Korrosion, 26, (1975), 599
34. J.Richter, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1978
35. R.Grauer,E.Wiedmer: Corrosion Science, 13, (1973), 633
36. E.Wiedmer, R.Grauer: Aluminium, 51, (1975), 511
37. I.L.Muller,J.R.Galvele: Corrosion Science, 17, (1977), 995
38. H.Böhni,H.H.Uhlig: Journal of the Elektrochemical Society, 116, (1968), 906
39. H.Kaesche: Zeitschrift f. phys.Chemie,Neue Folge, 34, (1962), 109
40. U.Rohlfes,H.Kaiser,H.Kaesche: Werkstoffe und Korrosion, 30, (1979), 529
41. L.Graf,W.Meth: Zeitschrift Metallkunde, 60, (1969), 789
42. K.T.Aust,O.Iwao: Segregation and Corrosion at grain Boundaries. In: Localized Corrosion, Williamsburg, 6-10.12., 1971
43. W.Gruhl: Zeitschrift Metallkunde, 54, (1963), 87
44. W.Gruhl: Zeitschrift Metallkunde,53, (1962), 671
45. W.Gruhl: Metall,17, (1963), 197
46. W.Gruhl: Metall, 19, (1965), 206

47. W.Gruhl, H.Cordier: Zeitschrift Metallkunde, 55, (1964)
577
48. H.J.Büchelmaier: Diplomarbeit, Universität Erlangen-
Nürnberg, 1979
49. J.Richter, H.Kaesche: Werkstoffe und Korrosion, 28,
(1977), 602
50. W.Hornig: Diplomarbeit, Universität Erlangen- Nürnberg,
1977
51. B.Grzempa, W.Gruhl: Metall, 30, (1968), 521
52. C. Edeleanu: Journal of the Institute of Metals, 80,
(1951-52), 187
53. E.C.W.Perryman, S.E.Hadden: Journal of the Institute
of Metals, 17, (1950), 207
54. T.P.Hoar, F.P.Ford: Journal of the Elektrochemical Society,
120, (1973), 1013
55. P.T.Gilbert, S.E.Hadden: Journal of the Institute of
Metals, 77, (1950), 237
56. O.Shuhei, K.Yo, T.Tsuneo: Journal of the Japan Institute
of Light Metals, 27, (1977), 138
57. R.Chandrashekar, K.J.Vasu: Journal of the Elektrochemical
Society of India, 23-2, (1974), 73
58. I.J.Polmear: Journal of the Institute of Metals, 86,
(1957-58), 113
59. J.R.Galvele, S.M.De de Micheli: Corrosion Science, 10,
(1970), 759
60. H.Kaesche: Habilitationsschrift, Berlin 1962

61. S.M.de De Micheli: Corrosion, , (1979), 605
62. J.R.Galvele: Journal of the Elektrochemical Society,
123, (1976), 464

6. Bildmaterial

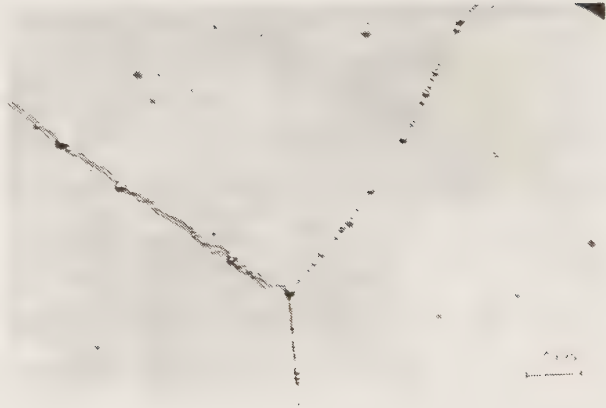


Bild 1a : Gefüge der Legierung AlMg7 nach der Wärmebehandlung W1 mit 114h bei 150°C

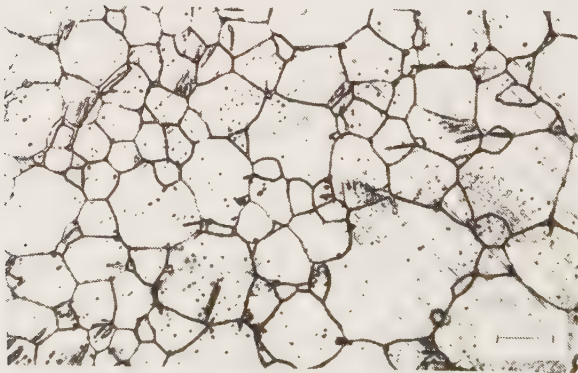


Bild 1b : Gefüge der Legierung AlZnMg2 nach der Wärmebehandlung W2 mit 24h, 20 min bei 200°C

potentiostatische Schaltung

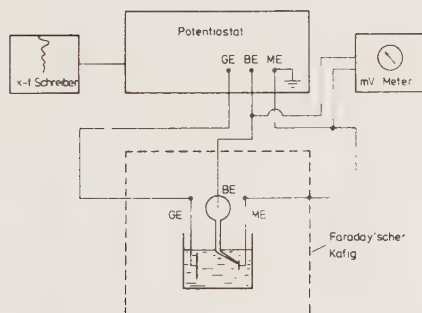


Bild 2a : Blockschaltbild potentiostatische Schaltung

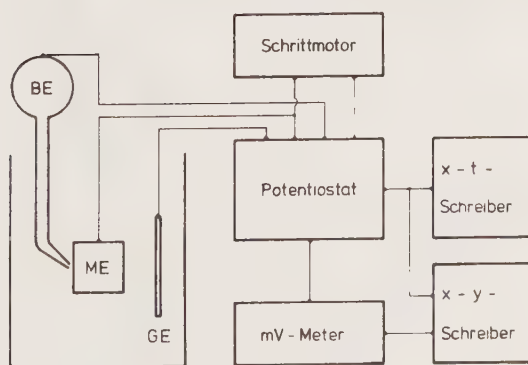


Bild 2b : Blockschaltbild potentiokinetische Schaltung

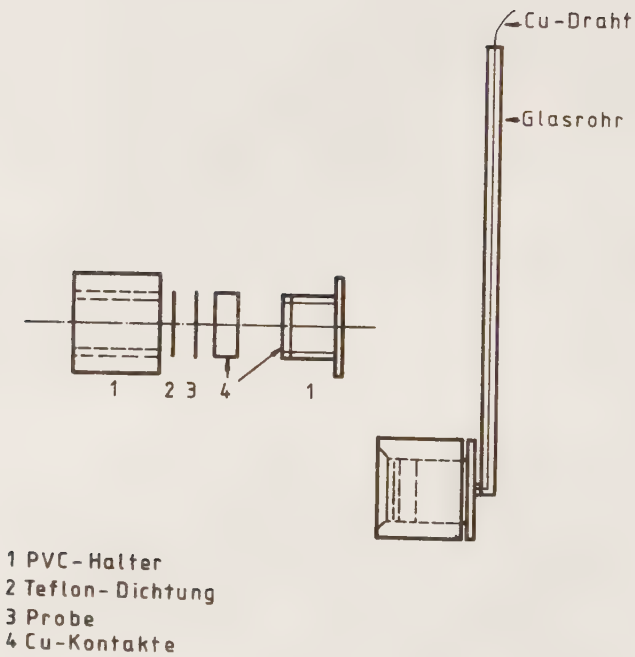


Bild 2c: Probenhalter für Scheibenelektroden

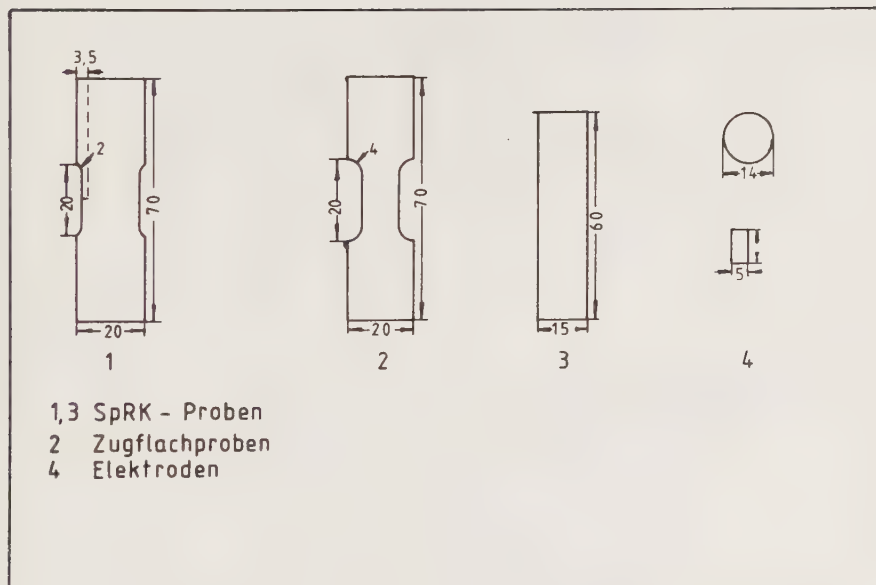
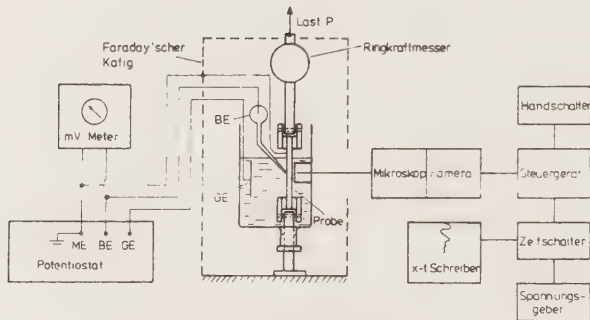


Bild 3 : Probengeometrien der verwendeten Zugflachproben und Elektroden,

- 1) SpRK-Proben für AlZnMg2
- 2) Zugflachproben zur Bestimmung der Festigkeits-eigenschaften
- 3) SpRK-Proben für AlMg7
- 4) Versuchselektroden für elektrochemische Messungen



Prinzipalschaltskizze
zur Bestimmung der Rißausbreitung

Bild 4 : Blockschaltbild mit Versuchszelle für SpRK-
Versuche

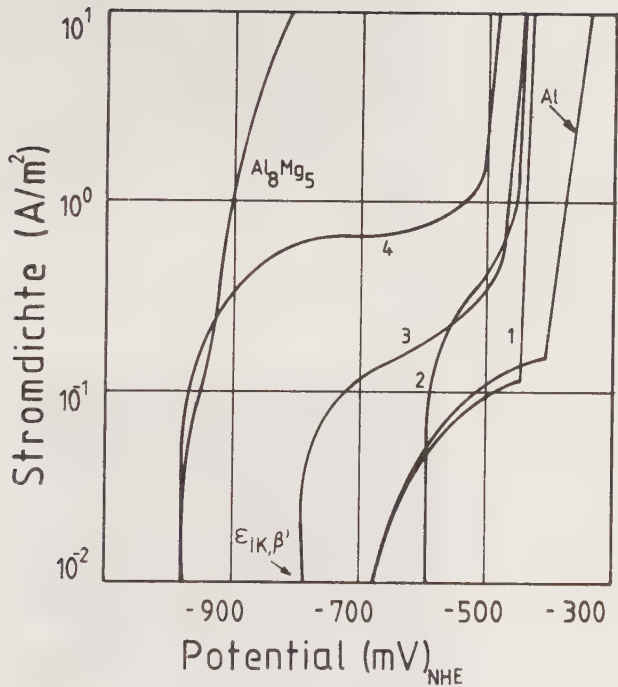


Bild 5 : Potentiokinetische Summenstromspannungskurven,
 0,6 mV/min kontinuierlicher Potentialvorschub,
 0,1 N NaCl, 30°C, N₂-gespült, neutral,
 Kurven: Al } Al-Folie, 99,9995% Al
 1 } AlMg7, homogenisiert (3d 480°C)
 2 } " , W1 mit 20 h/150°C, Einkristall
 3 } " , W1 mit 20 h/150°C, Polykristall
 4 } " , W1 mit 114h/150°C,
 5 } AlMg36, β-Phase

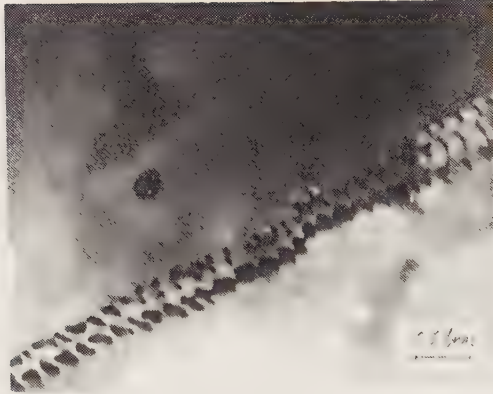


Bild 6a : Korngrenzenausscheidungen der β' -Phase nach Wärmebehandlung W1 mit 60 h bei 150°C, Legierung AlMg7



Bild 6b : Kristallographischer Lochfraß und Korngrenzenkorrosion der β' -Phase nach pot.-kin. Messen von -850 mV_{NHE} bis -680 mV_{NHE} in 0,1 N NaCl, AlMg7, W1 mit 60h bei 150°C

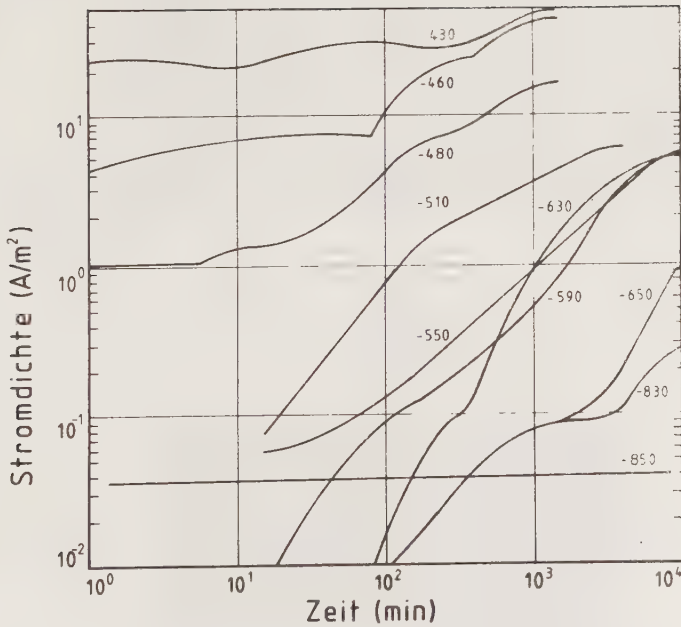


Bild 7 : Stromdichte-Zeit Verläufe für potentiostatische Messungen nach W1 mit 114h bei 150°C , AlMg7, 0,1 N NaCl, Potentialbereich von $-430 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ bis $-850 \text{ mV}_{\text{NHE}}$, Zahlenangaben in mV_{NHE}

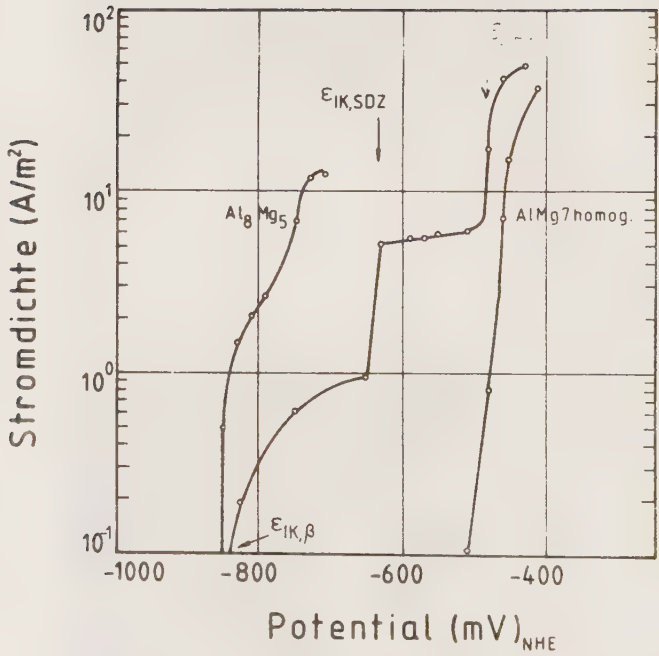


Bild 8 : Potentiostatische Summenstromdichte-Potentialkurven in 0,1 N NaCl von AlMg7 homogenisiert, nach W1 mit 114h bei 150°C und von reiner β -Phase (Al_8Mg_5), $E_{\text{IK},\beta} = -830 \text{ mV}_{\text{NHE}}$, Durchbruchpotential der IK durch Korngrenzenbelegung mit β -Phase, $E_{\text{IK},\text{SDZ}} = -630 \text{ mV}_{\text{NHE}}$, Potentialschwelle für die IK der Mg-verarmten Säume (solute depleted zones)



Bild 9 : IK durch Korngrenzenbelegung mit β -Phase bei $-710 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ nach 165h potentiostatischem Halten in $0,1 \text{ N NaCl}$, lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschliffes, AlMg7 nach W1 mit 114h bei 150°C



Bild 10 : Korngrenze mit kontinuierlicher Belegung aus β -Phase, TEM-Aufnahme, AlMg7 nach W1 mit 114h bei 150°C

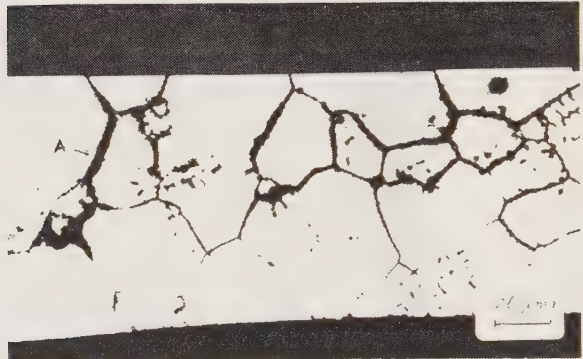


Bild 11a : IK bei $-570 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ nach 165h potentiostatischem Halten in $0,1 \text{ N NaCl}$, lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschliffes, Al Mg7 nach W1 mit 114h bei 150°C



Bild 11b : IK bei $-590 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ nach 165h potentiostatischem Halten in $0,1 \text{ N NaCl}$, REM-Aufnahme einer korrodierten Korngrenze auf der Elektrodenoberfläche, AlMg7 nach W1 mit 114h bei 150°C

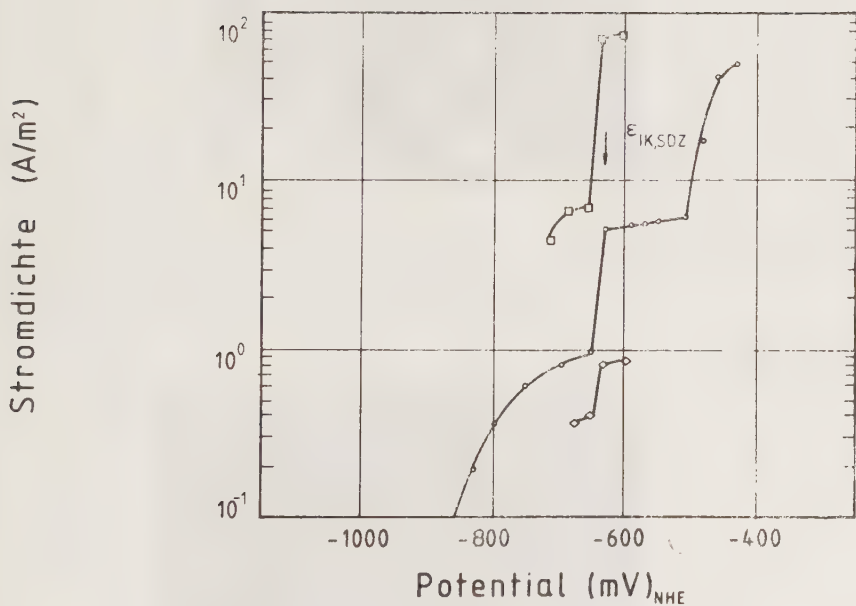


Bild 12 : Potentiostatische Summenstromdichte-Potential-Kurven von Elektroden aus AlMg7, warmausgelagert nach W1 mit 114h bei 150°C in verschiedenen NaCl-Lösungen:

- ($\square$) 1 N NaCl
- ($\circ$) 0,1 N NaCl
- ($\diamond$) 0,01 N NaCl

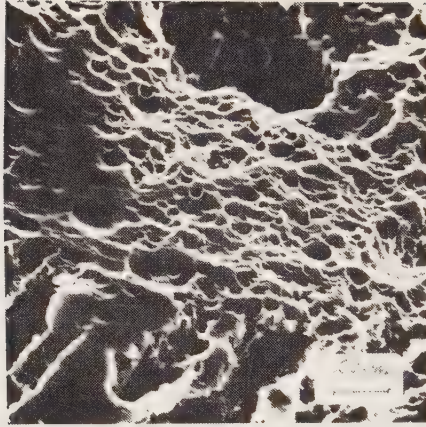


Bild 13 : Korrosion einer Kornfläche, freigelegt durch IK, REM-Aufnahme, Bedingungen wie in Bild 11a, dort deutet Punkt A auf eine derartige Kornfläche



Bild 14 : IK und intrakristalline Korrosion von Subkörnern, Subkorn Grenzen bleiben unkorrodiert stehen, lichtmikroskopische Aufnahme nach 48h Haltezeit bei $-430 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ in $0,1 \text{ N NaCl}$

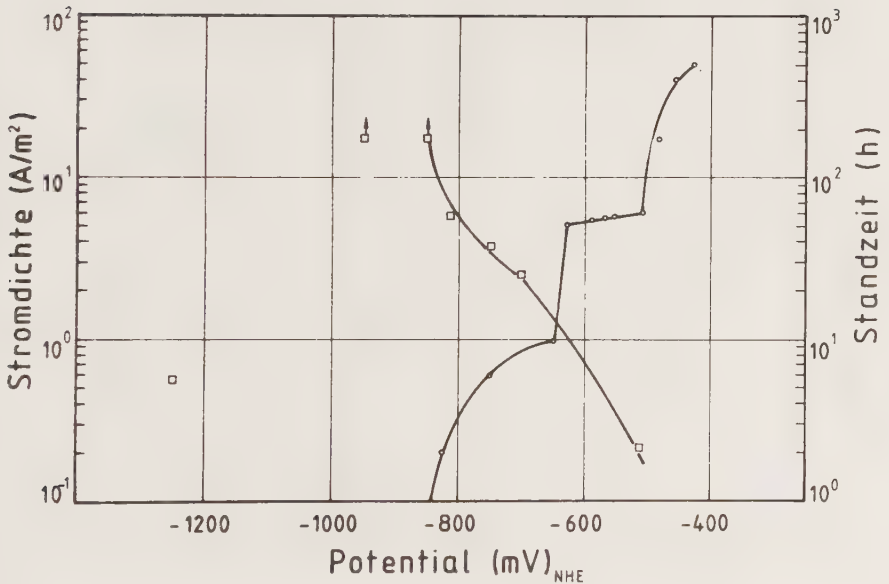


Bild 15 : Potentialabhängigkeit der Standzeit ungekerbter Zugflachproben (□), warmausgelagert nach W1 mit 114h bei 150°C in 0,1 N NaCl an Luft, Belastung 0,4 $\sigma_{0,2}$; zusätzlich aufgetragen ist die potentiostatische Stromspannungskurve aus Bild 8, unter sonst gleichen Bedingungen aufgenommen

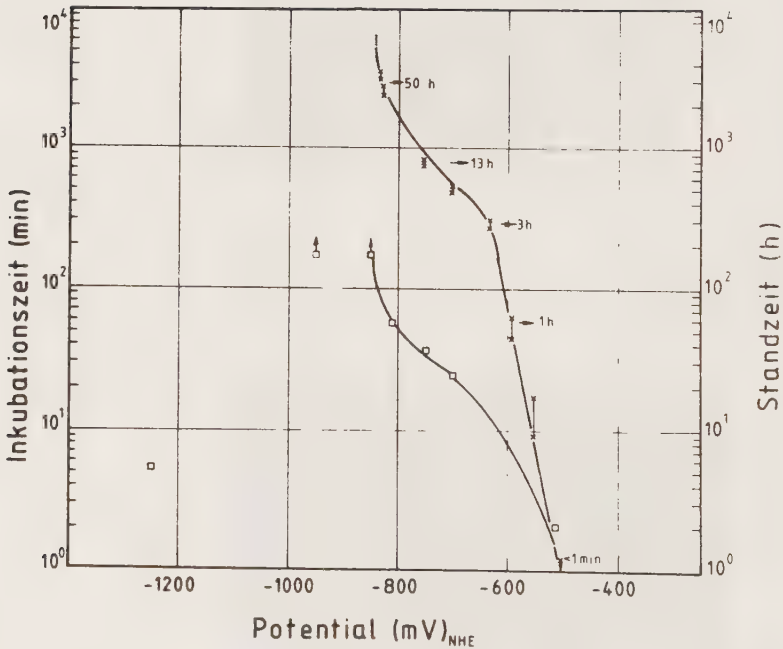


Bild 16 : Potentialabhängigkeit der Inkubationszeit für die IK durch Korngrenzenbelegung mit β -Phase (x) an AlMg7 warmausgelagert nach W1 mit 114h bei 150°C in 0,1 N NaCl im Vergleich zur Potentialabhängigkeit der Standzeiten aus Bild 15 unter den gleichen Bedingungen

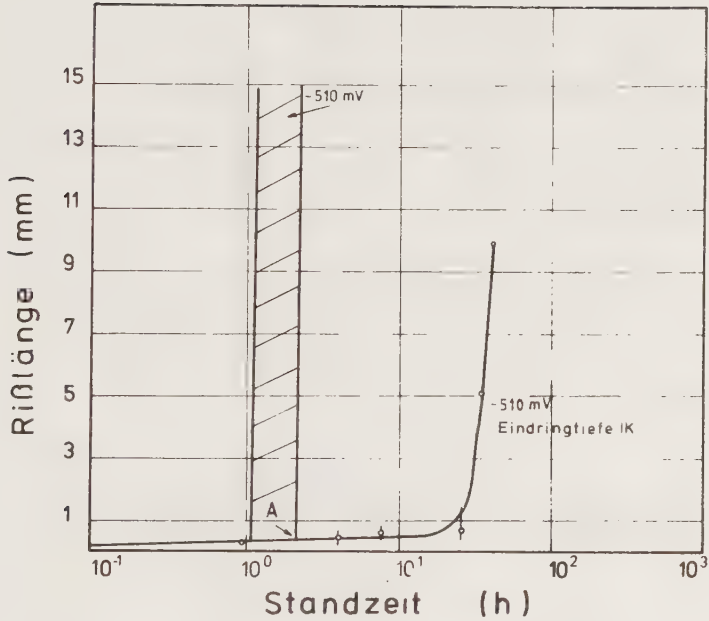


Bild 17 : RiBlänge-Zeit Kurven von SpRK-Proben aus AlMg7 nach W1 mit 114h bei 150°C in 0,1 N NaCl, schraffierter Bereich gilt als Streubereich für die Meßgenauigkeit, $-510\text{ mV}_{\text{NHE}}$ und Eindringtiefe der IK durch β -Phase beim gleichen Potential im unbelasteten Zustand (o)

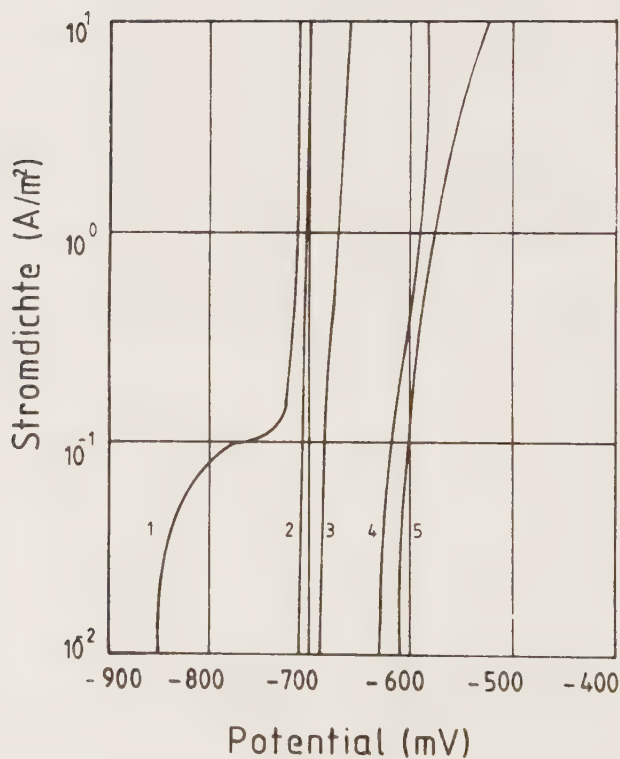


Bild 18 : Potentiokinetische Summenstromdichtepotentialkurven verschieden lang nach W2 ausgelagerter Elektroden aus AlZnMg_2 in 0,1 N NaCl:

- 1) 0 min bei 200°C
- 2) 30 min "
- 3) 120 min "
- 4) 13 h
- 5) 18 h

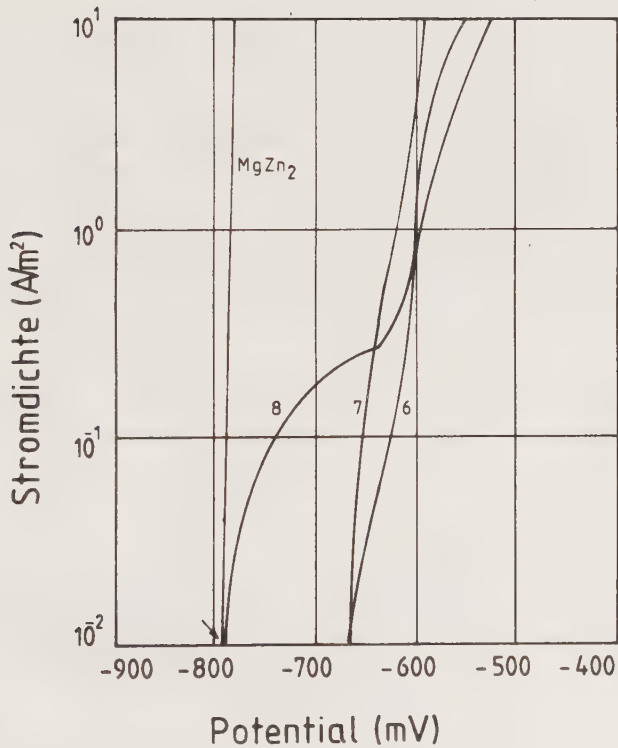


Bild 19 : Potentiokinetische Summenstromdichtepotentialkurven verschieden lang nach W2 ausgelagerter Elektroden aus AlZnMg_2 in 0,1 N NaCl, alle Kurven von Nr. 1 bis 8 und MgZn_2 mit einer kontinuierlichen Vorschubgeschwindigkeit von 0,6 mV/min:

- | | |
|-------------------|-------------|
| 6) | 21h |
| 7) | 23h, 15 min |
| 8) | 24h, 20 min |
| MgZn_2) | reine Phase |

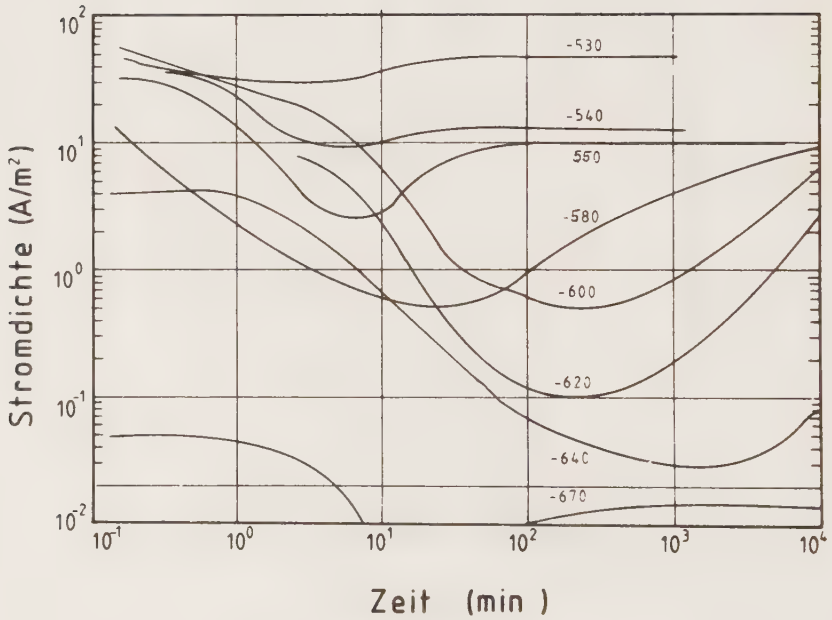


Bild 20 : Stromdichte-Zeit Kurven für potentiostatische Messungen nach Warmauslagerung wie W2 mit 24h, 20 min bei 200°C von Elektroden aus AlZnMg₂ in 0,1 N NaCl im Potentialbereich von -530 mV_{NHE} bis -670 mV_{NHE}, Zahlenangaben in mV_{NHE}.

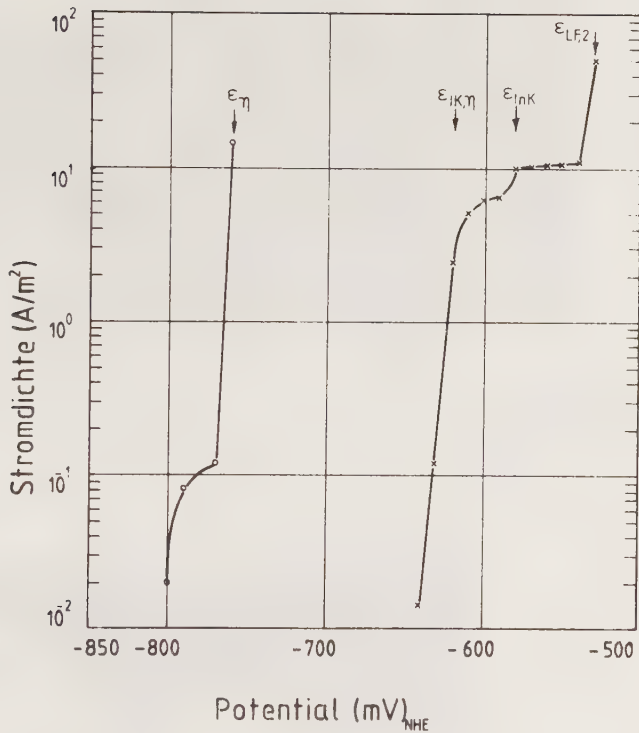


Bild 21 : Potentiostatische Summenstromdichtepotentialkurven von AlZnMg2 nach W2 warmausgelagert mit 24h, 20 min bei 200°C und der η -Phase in 0,1 N NaCl mit ϵ_{η} : Auflösungspotential der η -Phase, $\epsilon_{IK,\eta}$: Durchbruchpotential der IK, ϵ_{InK} : Durchbruchpotential für die intrakristalline Korrosion, ϵ_{LF2} : Durchbruchpotential für Lochfraß auf der gesamten Kornfläche

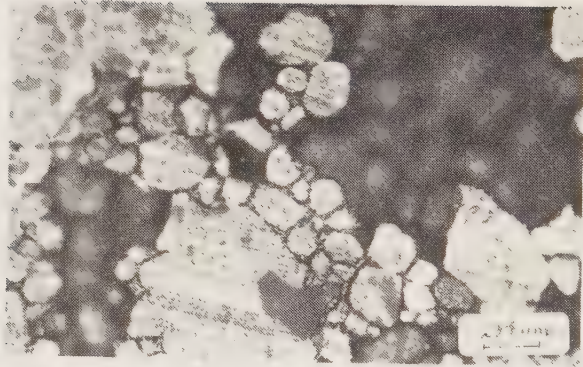


Bild 22a: IK an einer Elektrode aus AlZnMg_2 , warmausgelagert nach W2 mit 24h, 20 min bei 200°C nach einer Haltezeit von 165h für $-600 \text{ mV}_{\text{NHE}}$, lichtmikroskopische Aufnahme der Elektrodenoberfläche

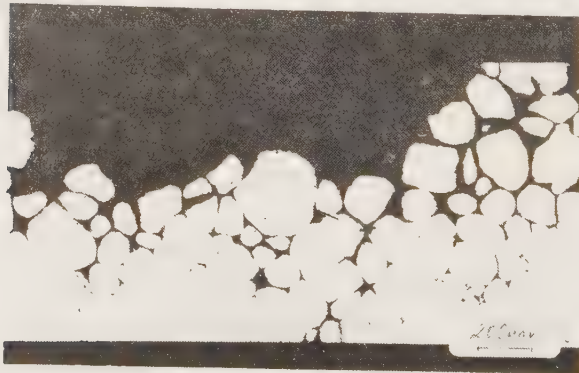


Bild 22b : IK wie in Bild 21a, jedoch lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschliffes



Bild 23 : Korngrenze mit -Gleichgewichtsausscheidungen
und AFS von AlZnMg_2 nach W2 warmausgelagert
mit 24h und 20 min bei 200°C , TEM-Aufnahme

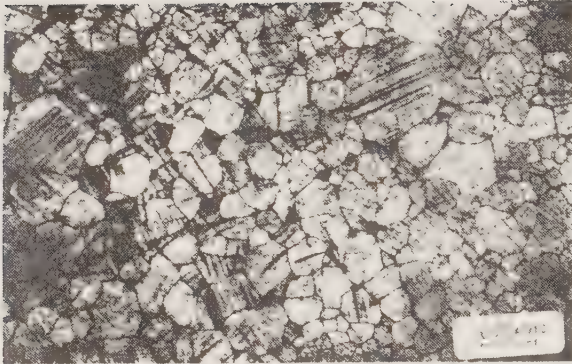


Bild 24 : IK und intrakristalline Korrosion der Legierung AlZnMg₂, nach W2 wärmebehandelt mit 24h, 20 min bei 200°C, in 0,1 N NaCl, 200 min bei -580 mV_{NHE} potentiostatisch gehalten

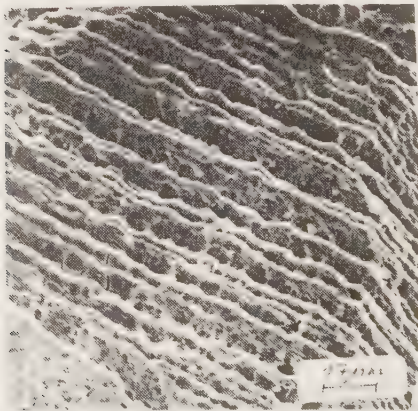


Bild 25 : Intrakristalline Korrosion wie Bild 23, vergrößert dargestellt, TEM-Aufnahme



Bild 26 : Korrosionsangriff bei $-510 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ nach 2d Haltezeit im potentiostatischen Versuch, gleicher Auslagerungszustand wie in Bild 24 und 25.

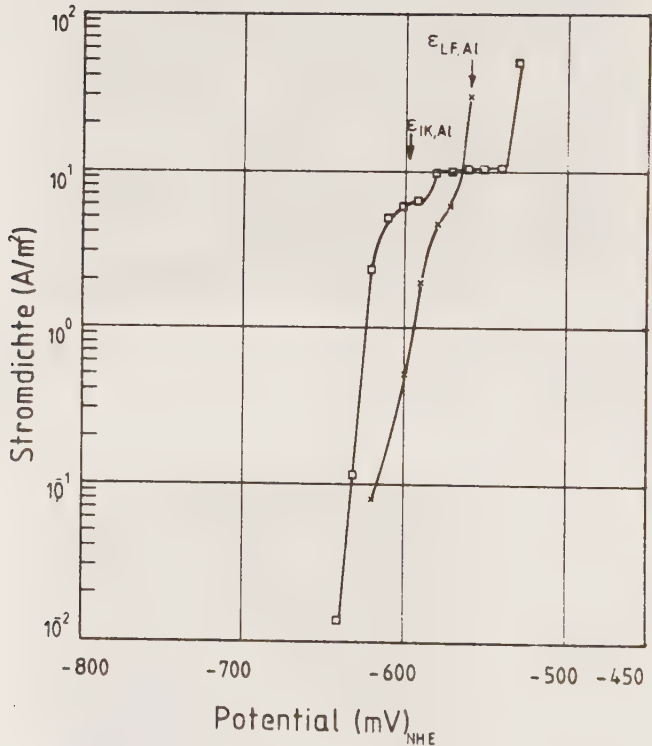


Bild 27 : Potentiostatische Stromdichte-Potentialkurven:
 (x) Al in ges. $ZnCl_2$ -Lösung nach 24h Halten für
 jedes Potential, ($\square$) $AlZnMg_2$ ausgelagert nach W2
 mit 24h, 20 min bei $200^\circ C$ in 0,1 N NaCl mit bis
 zu 165h Haltezeit, $E_{IK,Al} = -600 \text{ mV}_{NHE}$,
 $E_{LF,Al} = -570 \text{ mV}_{NHE}$

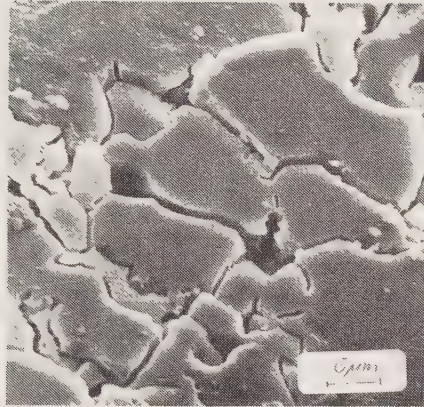


Bild 28 : IK an hochreinem Al nach 24h potentiostatischem Halten in ges. ZnCl_2 , REM-Aufnahme, $-600 \text{ mV}_{\text{NHE}}$



Bild 29 : IK und Lochfraß an hochreinem Al nach 24h potentiostatischem Halten bei $-560 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ in ges. ZnCl_2 -Lösung, lichtmikroskopische Aufnahme

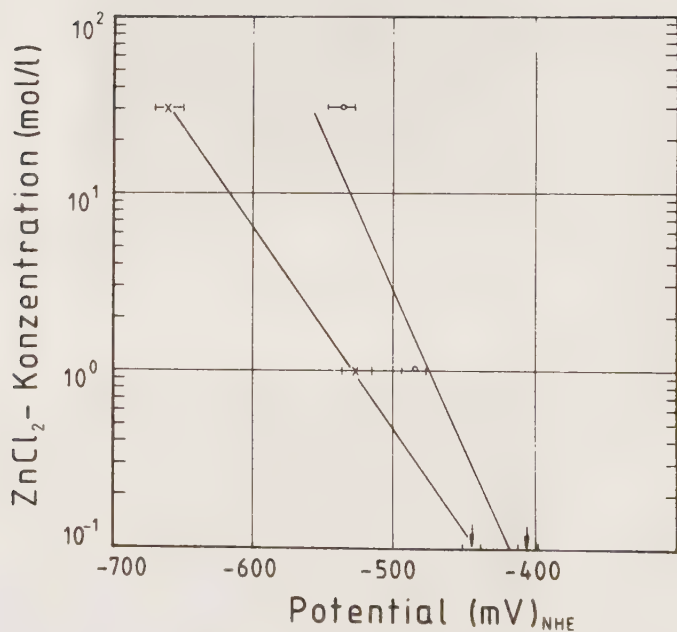


Bild 30 : Abhängigkeit der Potentiale $\varepsilon_{IK,Al}$ (x) und $\varepsilon_{LF,Al}$ (o) von der ZnCl₂-Konzentration einer wäßrigen Lösung

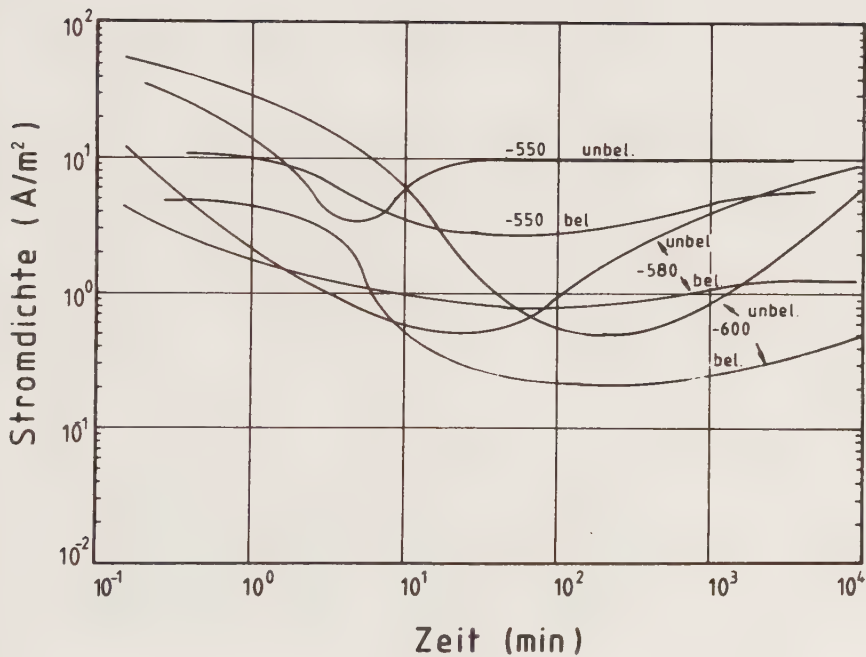


Bild 31 : Stromdichte-Zeit Kurven der Potentiale $-550 \text{ mV}_{\text{NHE}}$, $-580 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ und $-600 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ im belasteten Zustand mit 90% von $\sigma_{0,2}$ und im unbelasteten Zustand in $0,1 \text{ N NaCl}$

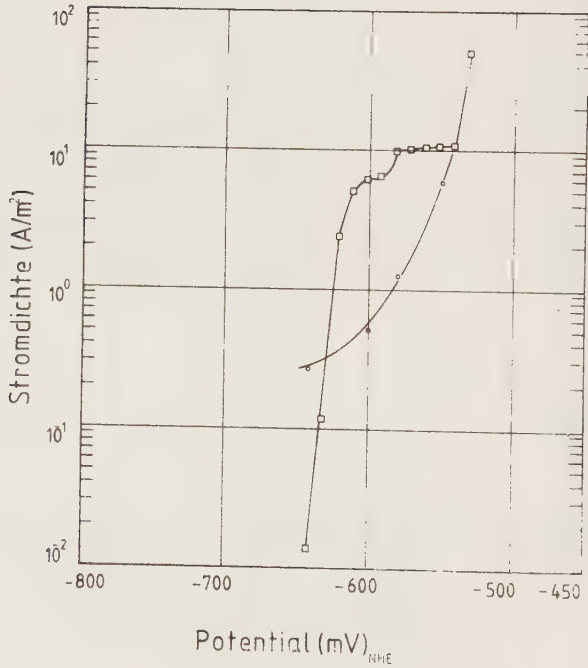


Bild 32 : Potentiostatische Stromdichte-Potentialkurven von AlZnMg2 nach W2 warmausgelagert mit 24h 20 min bei 200°C in 0,1 N NaCl nach 165h Haltezeit im unbelasteten Zustand (□) und im belasteten Zustand (○) mit 90% von $\epsilon_{0,2}$

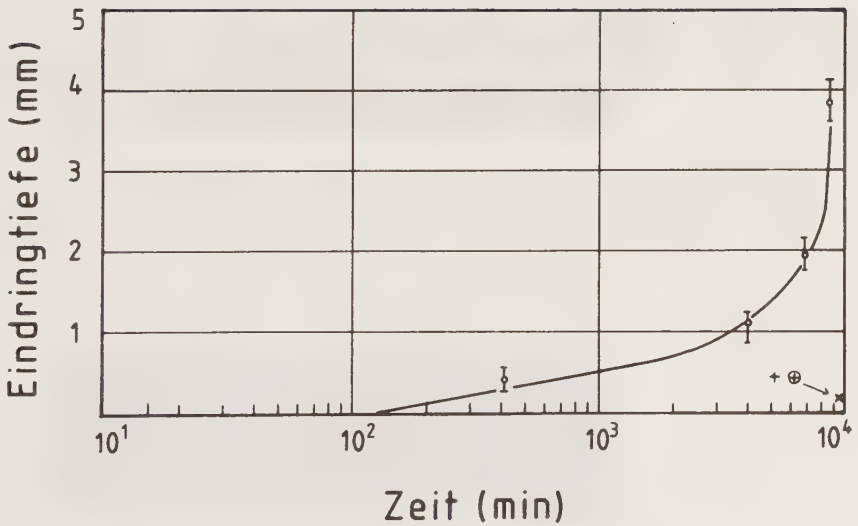


Bild 33 : Abhängigkeit der IK-Eindringtiefe für $-600 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ von der Zeit für den unbelasteten Zustand (o) und für den belasteten Zustand (x) für $-600 \text{ mV}_{\text{NHE}}$, (+) $-580 \text{ mV}_{\text{NHE}}$, (⊕) $-550 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ in $0,1 \text{ N NaCl}$

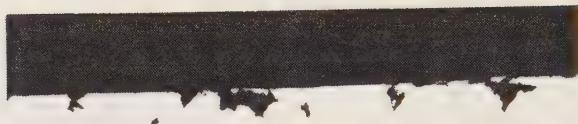
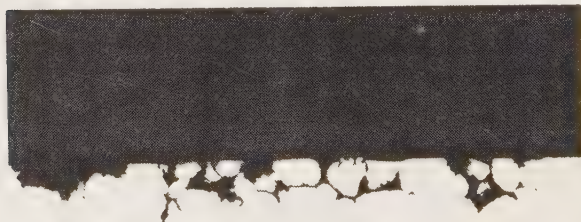


Bild 34 : IK bei $-600 \text{ mV}_{\text{NHE}}$, Querschliff einer Zugflachprobe nach 165 h Haltezeit in $0,1 \text{ N NaCl}$, belastet mit 90% von $\sigma_{0,2}$; vergleiche hierzu Bild 22a für den unbelasteten Zustand unter sonst gleichen Bedingungen



260/1000

Bild 35 : IK bei $-580 \text{ mV}_{\text{NHE}}$, Querschliff einer Zugflachprobe nach 165h Haltezeit in $0,1 \text{ N NaCl}$, belastet mit 90% von $\sigma_{0,2}$

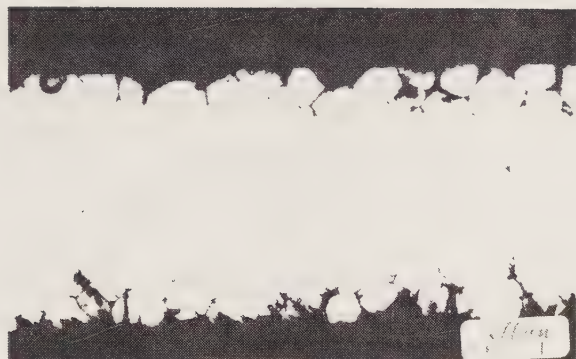


Bild 36: IK bei $-550 \text{ mV}_{\text{NHE}}$, Querschliff einer Zugflachprobe nach 165h Haltezeit in $0,1 \text{ N NaCl}$, belastet mit 90% von $\sigma_{0,2}$

7. Abkürzungen und Symbole

IK	: Interkristalline Korrosion
SpRK	: Spannungsrißkorrosion
SpK	: Spannungskorrosion
InK	: Intrakristalline Korrosion
SDZ	: <u>solute depleted zone</u> , hier Mg- verarmte Säume
AFS	: <u>Ausscheidungs</u> <u>freier</u> <u>baum</u>
$\epsilon_{IK, \beta'}$	: Durchbruchpotential für die IK durch Korn- grenzenausscheidungen der β' - Phase
$\epsilon_{IK, \beta}$	: Durchbruchpotential für die IK durch Korn- grenzenausscheidungen der β - Phase
$\epsilon_{IK, SDZ}$	: Potentialschwelle für die IK Mg- verarmter Säume
ϵ_{LF1}	: Durchbruchpotential für den Lochfraß auf Korn- flächen an gealterten AlMg7- Elektroden
ϵ_{η}	: Auflösungspotential für die Gleichgewichtsphase η
$\epsilon_{IK, \eta}$	: Potentialschwelle für die IK an gealtertem AlZnMg2
ϵ_{InK}	: Potentialschwelle für die InK an gealtertem AlZnMg2
ϵ_{LF2}	: Durchbruchpotential für den Lochfraß auf der gesamten Elektrodenoberfläche an gealtertem AlZnMg2

$\epsilon_{IK, Al}$: Durchbruchpotential für die IK an hochreinem Al

$\epsilon_{LF, Al}$: Durchbruchpotential für den Lochfraß an hochreinem Al

Dipl.-Ing. Wolfgang Hornig
Triesdorfer Str. 16
8500 Nürnberg-60

Nbg. den
Tel.: (09 11) 67 13 91

Lebenslauf

- 30.11.1946 Geburt in Egloffstein, Kreis Forchheim
Vater: Fritz Hornig
Mutter: Käthe Hornig, geb Schröter
- 1.12.1972 Heirat in Nürnberg mit Helma Hornig, geb. Schmid
21. 4.1977 Geburt unserer Tochter Stefanie Hornig
11. 4.1980 Geburt unseres Sohnes Peter-Thomas Hornig
1. 9.1953 Eintritt in die Volksschule Nürnberg, Gibitzenhof
3. 9.1959 Übertritt in die Gewerbemittelschule, Nürnberg
- 6.1963 Abschluß an dieser Schule mit der mittleren Reife
- 1.09.1963 Beginn der Lehrzeit als Chemielaborant bei der Firma
G. f. Elektrometallurgie, Nürnberg, Höfener Straße
31. 8.1966 Lehrabschluß mit der Gehilfenprüfung.
1. 9.1966 Übernahme in das Angestelltenverhältnis bei der Lehrfirma
- 31.12.1966 Beendigung des Angestelltenverhältnisses bei der
G. f. Elektrometallurgie
3. 7.1967 Eintritt in die Bundeswehr. Nach militärischer Ausbildung Versetzung zur
Materialprüfstelle der Bundeswehr.
2. 7.1971 Studienbeginn an der Fachhochschule Nürnberg,
Fachrichtung Technische Chemie
- 7.1972 Ablegung der Ingenieur-Vorprüfung.
- 9.1972 Übertritt an die Universität Erlangen-Nürnberg.
Beginn des Studiums Werkstoffwissenschaften
- 11.1974 Ablegung der Diplom-Ingenieur-Vorprüfung
Gesamturteil: bestanden
- 11.1974 Beginn des Hauptstudiums mit der folgenden Fächer-
kombination
1. Allgemeine Werkstoffeigenschaften
2. Korrosion und Oberflächenschutz
3. Kristallographie
- 7.1976 Ablegung des mündlichen Teils der Hauptdiplomprüfung
- 10.1976 Beginn der Diplomarbeit, Thema: Spannungsrißkorrosion
einer hochfesten Al-Legierung
14. 7.1977 Ernennung zum Diplom-Ingenieur.
15. 8.1977 Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am
Institut für Korrosion und Oberflächentechnik,
Prof. Dr. Kaesche, Beginn der Promotion,
Thema: IK und SpRK reiner AlMg 7 und AlZnMg 2-Legierungen
20. 6.1980 Tag der Promotion
1. 7.1980 Eintritt in die Firma Daimler-Benz, Sindelfingen.

